

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 26 • HEFT 6 • JULI 1936

## *Thermospannung am Element Metall-Halbleiter-Metall. I*

*Untersuchung an verschiedenen Kupferoxydulproben<sup>1)</sup>*

*Von G. Mönch*

(Mit 7 Figuren)

1. *Messungen an  $\text{Cu}_2\text{O}$* : Für verschiedene Kupferoxydulstücke werden die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und die Thermospannung angegeben. — 2. *Zusammenfassung theoretischer Aussagen und Folgerungen*: Die theoretischen Beziehungen zur Berechnung der Thermospannung am Element Metall-Halbleiter-Metall werden zusammengestellt. Unterschieden wird zwischen dem Anteil  $V_G$  der Thermospannung, der durch den Sprung der Elektronenkonzentrationen an den Grenzen Metall-Halbleiter bedingt ist und  $V_V$ , dem Volumenanteil, der dem Halbleiter mit Temperaturgefälle allein zukommt, da der entsprechende Anteil für die Metallteile ihm gegenüber zu vernachlässigen ist. — 3. *Auswertung theoretischer und experimenteller Ergebnisse für  $\text{Cu}_2\text{O}$* : Die Bedeutung der Größe und des Vorzeichens der Thermospannung für die Elektronentheorie und die Vorstellung über die Leitungsart des Halbleiters wird besprochen. Ein Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie läßt erkennen, daß für einige Proben der Volumenanteil, für andere der Grenzflächenanteil der Thermospannung überwiegt. Durch Berücksichtigung des Grenzflächeneffektes erklärt sich auch die von Joffé hervorgehobene vermeintliche Unstimmigkeit zwischen Erfahrung und Theorie.

### 1. Messungen an $\text{Cu}_2\text{O}$

Über die Thermospannung am Element  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  liegen bereits Veröffentlichungen vor<sup>2)</sup>. Ein Vergleich mit der Theorie führte seinerzeit zu dem Ergebnis<sup>3)</sup>, daß die gesamte Thermospannung vorwiegend durch das ungleich temperierte Volumen des Kupferoxyduls, also durch den Volumeneffekt, und nicht durch die Sprünge der Elektronenkonzentration an der Grenze Halbleiter-Metall, bedingt sei. Diese Aussage stützte sich auf die Proben und Messungen von W. Vogt<sup>4)</sup>. Inzwischen ist die Herstellung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -

1) Vorläufige Mitteilung (Stuttgarter Vortrag): Phys. Ztschr. 11. S. 361. 1935.

2) K. Baedeker, Ann. d. Phys. 22. S. 749. 1907; W. Vogt, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 183. 1930; G. Mönch, Ztschr. f. Phys. 91. S. 124. 1934; A. F. Joffé, „Semi-Conducteurs Électroniques“ Hermann & Cie., Paris 1935. S. 38.

3) G. Mönch, Ztschr. f. Phys. 83. S. 247. 1933.

4) W. Vogt, a. a. O.

Stücken gelungen, deren Eigenschaften von denen der damaligen wesentlich abweichen. Die Folgerung aus den früheren Meßergebnissen bedarf jetzt unter Benutzung der neuen Proben einer dringenden Nachprüfung.

#### A. Art und Behandlung der Proben

*Proben.* Die Messungen wurden an polykristallinen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Platten ausgeführt, die durch Oxydation von Kupfer im elektrischen Ofen hergestellt und durch Schmirgeln von der  $\text{CuO}$ -Schicht befreit waren. Nach der Herstellung erfuhren sie verschiedene Behandlung. Einige blieben unbehandelt, andere wurden im Sauerstoff bei  $950^\circ$  getempert. Alle erhielten an den zwei gegenüberliegenden, kleinsten Begrenzungsflächen Kupferelektroden. Meist wurden diese im Hochvakuum aufgedampft, nur wenige in der reduzierenden Flamme oder beim Lötprozeß mit Kolben und Lötwasser gebildet. Im letzten Fall waren dann die Elektroden mit Lötzinn überzogen.

#### B. Anordnung für die Thermospannungsmessungen

*Versuchsanordnung.* Das  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stück, an dem die Thermospannung gemessen werden soll, wird zwischen zwei Kupferbacken  $B-B$  (Fig. 1) eingespannt, wobei die eine sich unter Federdruck gegen die Probe preßt. Zur Herstellung des Temperaturunterschiedes der „Lötstellen“ läßt sich die unbewegliche Elektrode

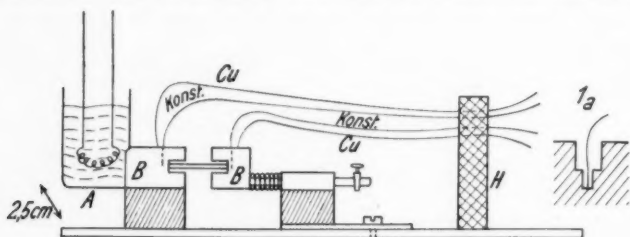


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Thermospannung.

□: Metall (Kupfer oder Messing); ▨: Bernstein. Maßstab 1:1,5

heizen. Dazu dient die in das mit Paraffin gefüllte Kästchen  $A$  eintauchende Heizspirale. An die beiden Kupferblöcke sind Konstantandrähte (in versenkte Löcher, Fig. 1a) und Kupferdrähte angelötet, mit deren Hilfe die Temperaturen der „Lötstellen“ gemessen werden. Beide Elektroden  $B-B$  sind auf Bernsteinstücke, diese wiederum auf einem Messingblechstreifen befestigt; die eine starr, die andere auf einem schwalbenschwanzförmigen, feststellbaren Schlitten. Die Drähte der Thermoelemente laufen durch

Löcher einer aufrechtstehenden Hartgummiplatte *H*, die ihnen einen neuen Stützpunkt gibt und das Abbrechen an der Lötstelle verhindert.

*Schaltung:* Zur Messung der Temperatur der Kupferblöcke *B—B* gibt es mehrere Schaltungsmöglichkeiten, von denen zwei ausprobiert wurden, ohne daß ein wesentlicher Unterschied im Meßergebnis bemerkbar gewesen wäre.

Nach der in Fig. 2 skizzierten Schaltung *I* konnte mit dem Millivoltmeter *Mi. V.* der Temperaturunterschied der „Lötstellen“

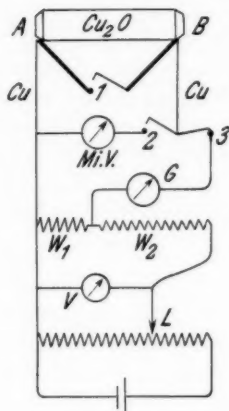


Fig. 2. Schaltung *I*  
zur Bestimmung der Thermospannung

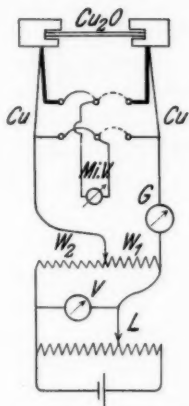


Fig. 3. Schaltung *II*

*A* und *B* als differentielle Thermospannung bestimmt werden. Dazu wurden die Schalter 1 und 2 geschlossen, 3 geöffnet. Die gesuchte Thermospannung  $\text{Cu/Cu}_2\text{O/Cu}$  an den Elektroden *A* und *B* war in der Kompensationsschaltung möglich, wenn 1 und 2 geöffnet, 3 geschlossen wurden. Das Voltmeter *V* gab die Größe der Thermospannung an, wenn der Läufer *L* die Stellung hatte, für die das Galvanometer *G* auf dem Nullpunkt stand. Die Widerstände  $W_1$  und  $W_2$  waren so gewählt, daß die Spannung *E* an den Enden von  $W_1$ , also die zu messende Spannung  $\frac{1}{200}$  der abgelesenen Spannung *V* betrug.  $W_1$  hatte die Größe von  $500 \Omega$  und war deshalb im Vergleich zum Widerstand des Kupferoxyduls zu vernachlässigen. An den Meßergebnissen der Proben, für die diese Annahme nicht zutraf, wurden unwesentliche Korrekturen angebracht.

Die zweite Schaltung (*II*) gibt Fig. 3 wieder. Die Spannungen der einlötstelligen Thermoelemente *A* und *B* können nacheinander

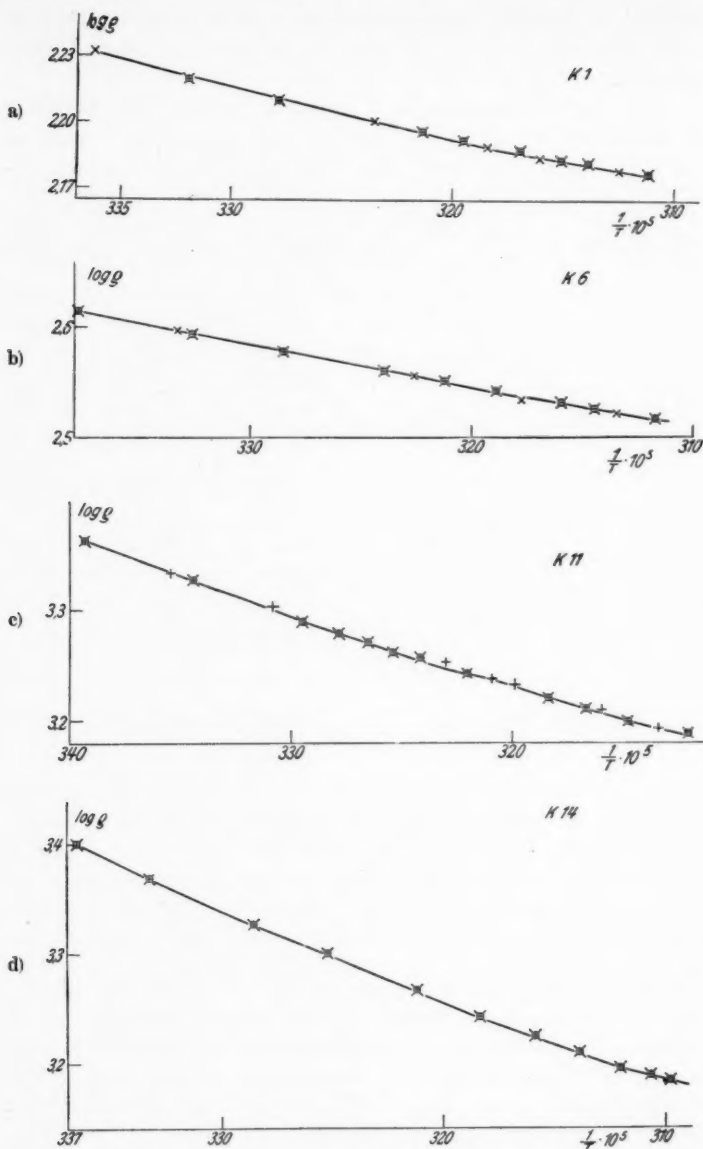


Fig. 4. Spezifischer Widerstand  $\rho$  ( $\Omega$  cm) einiger Proben in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ . Aufgetragen  $\log \rho$  und  $1/T$



am Millivoltmeter abgelesen werden. Die Bestimmung der Thermospannung  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  erfolgte genau so wie nach der früheren Schaltung I (Fig. 2).

#### C. Anordnung für die Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Kupferoxyduls wurden die Proben nacheinander in einen Halter eingesetzt, der die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stücke zwischen Platin überzogene, stark federnde Elektroden eingeklemmt trug. Die Elektroden waren hoch isoliert voneinander. Die Isolation blieb auch hinreichend gut, wenn der Halter in die zur Temperaturänderung benutzten Xylolbäder getaucht wurde. Das Xylol befand sich in Dewargefäßen, seine Temperatur ließ sich in der Nähe des Kupferoxyduls mit einem Thermometer bestimmen. Die Widerstandsbestimmung des Kupferoxyduls erfolgte durch Strom- und Spannungsmessung. Die Spannung betrug 1 bis 2 Volt, die Stromstärke Milliampere bis Mikroampere. Zur Ausmessung der Größe der gleichmäßig rechteckig geschliffenen Stücke diente ein Mikrometer.

#### D. Ergebnisse

Fig. 4 zeigt die Größe und Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes  $\rho$  der benutzten Proben  $K_1$  bis  $K_{14}$ <sup>1)</sup>.

Die Tab. 1 enthält  $\log \rho'$  ( $T' = 300^\circ$ ),  $\log \rho''$  ( $T'' = 310^\circ$ ), die Maße der benutzten Proben und die gemessenen Thermospannungen.

Tabelle 1

Probe	log $\rho$ für ( $\rho$ in $\Omega$ cm)		Thermospannung Temp. Diff. mV/Grad	Maße (Mittelwerte) in cm
	$T' = 300^\circ$	$T'' = 310^\circ$		
K 1	2,222	2,199	0,8 - 0,9	0,06 × 0,915 × 1,317
K 6	2,597	2,556	0,85 - 0,9	0,131 × 0,86 × 1,40
K 11	3,318	3,246	0,95 - 1,0	0,136 × 0,928 × 1,48
K 14	3,369	3,276	1,0 - 1,1	0,060 × 0,814 × 1,415
N 1	3,98	3,825	1,0 - 1,1	0,127 × 0,732 × 2,034
N 2	3,354	3,288	0,9 - 0,95	0,114 × 0,58 × 1,756
M 1	3,037	2,964	1,08	0,144 × 0,618 × 1,538
M 2	3,242	3,168	0,84	0,134 × 0,406 × 1,238
M 3	3,958	3,838	1,1	0,122 × 0,574 × 1,587
M 4	3,423	3,354	0,95	0,125 × 0,834 × 1,55

#### 2. Zusammenfassung theoretischer Aussagen und Folgerungen

Zur Berechnung der an den Enden des Thermoelementes Metall-Halbleiter-Metall in Fig. 5 zwischen  $P$  und  $Q$  auftretenden

1) Für die Hilfe bei den Messungen bin ich Herrn cand. phys. R. Stühler zu großem Dank verpflichtet.

Spannung muß man das Integral  $|\Theta| = \int F dx$  numerisch auswerten ( $F$ : Feldstärke)<sup>1)</sup>. Dieses über die Leiterteile  $P-R-S-Q$  erstreckte Integral setzt sich aus Teilstrecken zusammen, auf denen die Elektronenkonzentration konstant bleibt (Metall), bzw. sich über einen räumlich ausgedehnten Bereich stetig ändert (Halbleiter) oder einen sprungartigen Wechsel zeigt (Übergangsstellen  $R$  und  $S$ ).

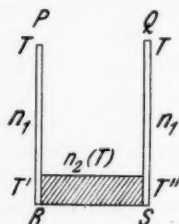


Fig. 5.

Schematische Darstellung eines Thermoelementes  
Metall-Halbleiter-Metall.

$n_1$ : Elektronenkonzentration des Metalles

$n_2(T)$ : Elektronenkonzentration des Halbleiters

$T'' - T'$ : Temperaturdifferenz der „Lötstellen“

Die Summe der ersten beiden Arten der Teilpotentiale soll für 1° Temperaturdifferenz mit  $V_V$ , als Volumeneffekt, die der letzten Art mit  $V_G$  als Grenzeffekt bezeichnet werden.

#### A. Theoretische Aussagen über den Grenzflächeneffekt

Nach den Betrachtungen Sommerfelds<sup>1)</sup> ist  $V_G = \sum \frac{k}{e} T \ln A$ , worin für  $A$  je nachdem ob Entartung oder Nichtentartung vorliegt, verschiedene Ausdrücke einzusetzen sind. Die numerische Auswertung läßt erkennen, daß  $\frac{k}{e} T \ln A_{\text{Metall}}$  für die Stellen  $R$  und  $S$  gegenüber  $\frac{k}{e} T \ln A_{\text{Halbleiter}}$  für die gleichen Stellen zu vernachlässigen ist. Es folgt für  $V_G$  die Beziehung:

$$(1) \quad |V_G| = - \frac{k}{e} T \ln A_{\text{Halbleiter}} = - \frac{k}{e(T'' - T')} \left[ T (\ln p(T) + \ln n(T)) \right]_{T'}^{T''}$$

(el.-magn. Einh.), bzw. Formel (11),

worin  $n(T)$  die Elektronenkonzentration des Halbleiters,

$$p(T) = \frac{h^3}{2} (2 \pi m k T)^{-\frac{3}{2}} \left[ p(T) = 10^{-15,69} \cdot T^{-\frac{3}{2}} \right]$$

und  $T'' - T'$  die Temperaturdifferenz der „Lötstellen“ ist.

Zur Berechnung von  $V_G$  muß die Größe  $n(T)$  bekannt sein. Zu ihrer Bestimmung stehen die Beziehungen für die Hallkonstante<sup>2)</sup>

$$(2) \quad R = \frac{3 \pi}{8 e n(T)} \left[ R = \frac{7,4 \cdot 10^{18}}{n(T)} \text{ (cm}^3/\text{Amp.sec.)} \right]$$

1) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 47. S. 47. 1928.

2) Vgl. auch A. H. Wilson, Proc. of the Royal Soc. A. 134. S. 285, 1931, Formel (18); M. Bronstein, Phys. Ztschr. d. Sowj. Union 2. S. 40. 1932, Formel (14).

und die folgende für die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$ , bzw. für den spezifischen Widerstand  $\rho$  zur Verfügung<sup>1)</sup>:

$$(3) \quad \sigma = \frac{1}{\varrho} = \frac{4 e^3 l(T) n(T)}{3 \sqrt{2 \pi} \sqrt{k m T}} \left[ \sigma = 3,84 \cdot 10^{-10} \frac{l(T)}{\sqrt{T}} n(T) (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) \right]$$

( $l(T)$ : freie Weglänge).

Unter Benutzung von (2) ließe sich  $n(T)$  bestimmen, d. h. für jede Probe müßte eine Messung der Hallkonstanten erfolgen. Durch Messung der Leitfähigkeit ist nach (3) das Produkt  $l(T) \cdot n(T)$  bestimmt.

#### B. Theoretische Aussagen über den Volumeneffekt

Auch hier ist der Volumeneffekt des Metalles gegenüber dem des Halbleiters zu vernachlässigen. Die Teilspannung  $V_T$  (für den Halbleiter) berechnet sich nach Formel [4]<sup>2)</sup> zu:

$$(4) \quad |V_T| = \frac{1}{2} \frac{k}{e} - \frac{k}{e(T'' - T')} \int_{T'}^{T''} \ln \varphi \, dT,$$

wenn die Elektronenkonzentration in der Form  $n = n' \varphi(T)$  geschrieben wird. Für den vereinfachten Ansatz<sup>3)</sup>:

$$(5) \quad n = n_{\infty} e^{-\frac{e V}{k T}}$$

1) A. H. Wilson erhält nach seiner Theorie ebenfalls die Beziehung (3). M. Bronstein kommt zu dem Ergebnis:

$$(3a) \quad \sigma = \frac{4 e^3 n}{3 \sqrt{\pi k T D T}} m^{-1},$$

worin  $D$  eine verwickelte, von der Temperatur abhängige Größe ist.

2) G. Mönch, Ztschr. f. Phys. **83**, S. 250. 1933; M. Bronstein findet für den Volumeneffekt, der schlechthin als die Thermospannung des Halbleiters angeführt wird:

$$(4a) \quad \frac{1}{e} \int_{T'}^{T''} \frac{2 k T - \mu}{T} dT.$$

Der Wert für  $\mu$  ist gegeben durch Gl. (1') (Phys. Ztschr. d. Sowj. Union **2**, S. 31. 1932).

3) A. H. Wilson (Proc. of the Royal Soc. **134**, S. 281. 1931) findet stattdessen:

$$(5a) \quad n = \text{const} \left( \frac{N_0}{G^3} \right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{(W_2 - W_1)}{2 k T}},$$

$N_0/G^3$  ist hierin das Verhältnis der Zahl der Fremdatome zu der Zahl der Atome des reinen Kristalls,  $W_2 - W_1$  die Energie, die nötig ist, um ein Elektron der „Störstelle“ in das „leitende Band“ zu heben. — M. Bronstein (Phys. Ztschr. d. Sowj. Union **2**, S. 32. 1932) kommt für  $n$  zu einem ähnlichen Ergebnis wie Wilson, die Konstanten sind verschieden, die Proportionalität mit  $T^{\frac{3}{4}}$  ist erhalten. — Bezüglich des Ansatzes für  $n$  vgl. auch E. Engelhard, Ann. d. Phys. [5] **17**, S. 501. 1933.

wird (4):

$$(6) \quad |V_r| = D + E(\text{Volt}),$$

worin

$$(7) \quad D = 0,43 \cdot 10^{-4}$$

und

$$(8) \quad E = \frac{2,303 V_{\text{Volt}}}{T'' - T'} \log \frac{T''}{T'}$$

bedeuten.

Das hierin enthaltene  $V$  kann in Annäherung aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit [Beziehung (3)] unter Benutzung von (5) zu:

$$(9) \quad V_{\text{Volt}} = \frac{1,985 \cdot 10^{-4}}{\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}} \log \frac{q'}{q''}$$

bestimmt werden.

#### C. Veränderter Rechenansatz für $V_G$

Zur Berechnung von  $V_G$  ist nach (1) die Elektronenkonzentration  $n(T)$  nötig, die durch Messung der Hallkonstanten unter Benutzung von (2) etwas umständlich feststellbar ist. Ein einfacherer, wenn auch weniger genauer Weg ist für Kupferoxydul der folgende:

Man nimmt die Beweglichkeit der Elektronen  $R\sigma$ , also

$$(10) \quad R\sigma = 2,84 \cdot 10^9 \frac{l(T)}{\sqrt{T}} \left( \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}} \right)$$

als gleich groß für alle Proben mit übereinstimmender Temperatur an. Unter dieser Annahme kann die Beziehung (3) zur Bestimmung von  $n(T)$  dienen, wenn für  $l(T)$  ein Mittelwert eingesetzt wird.

$R\sigma = \text{const}$  bei  $T = \text{const}$  für alle Proben bedeutet wegen (10) Übereinstimmung von  $l(T)$ , der freien Weglänge. D. h. die Verschiedenheit der Leitfähigkeit der einzelnen Stücke wird wegen (3) mehr durch die Ungleichheit von  $n(T = \text{const})$  als durch  $l(T = \text{const})$  als bestimmt angesehen. Dies entspricht der Erfahrung am  $\text{Cu}_2\text{O}$ , besonders dann, wenn man die verschiedenen Proben nach ihrer Vorbehandlung (1. unvorbehandelte, 2. im Vakuum getemperte, 3. in  $\text{O}_2$  getemperte Stücke) in Fächer ordnet und die Verschiedenheit von  $n$  und  $l$  nur innerhalb der einzelnen Fächer vergleicht. Während  $l$  nur selten um mehr als  $\pm 50\%$  von einem Mittelwert abweicht, ist  $n$  oft um Zehnerpotenzen verschieden voneinander<sup>1)</sup>. Die Größe

1) Diese Behauptung läßt sich leicht aus der Tab. 2 in der Engelhardtschen Arbeit (Ann. d. Phys. [5] 17. S. 513. 1933) entnehmen. Es ist zu berücksichtigen, daß bei der Berechnung nach Formel (1) stets die Differenz  $T'' \ln n(T'') - T' \ln n(T')$  oder wegen  $n(T) = n_0 e^{-\frac{eV}{kT}}$  nur  $(T'' - T') \ln n_0$  auftritt. In Tab. 2 schwankt aber  $n_0$  um Zehnerpotenzen.

der Ungenauigkeit, die durch Einsetzen eines Mittelwertes für  $l$  zwangsweise eingeht, muß später besprochen werden.

Vorläufig setzen wir für die weitere Berechnung  $l(T)$  als bekannt voraus und erhalten aus (1), unter Benützung von (3):

$$(11) \quad |V_G| = \frac{1,985 \cdot 10^{-4}}{T'' - T'} \left[ T \left( -\log p(T) - \log \frac{\sqrt{T} 10^{10}}{3,84 l(T)} + \log \varrho \right) \right]_{T'}^{T''} \text{ (Volt)}$$

oder

$$(12) \quad |V_G| = A + B + C,$$

worin

$$(13) \quad \begin{cases} A = -\frac{1,985 \cdot 10^{-4}}{T'' - T'} (T'' \log p(T'') - T' \log p(T')) \\ \quad = \frac{1,985 \cdot 10^{-4}}{T'' - T'} \left( (T'' - T') 15,69 + \frac{3}{2} (T'' \log T'' - T' \log T') \right) \end{cases}$$

$$(14) \quad B = \frac{1,985 \cdot 10^{-4}}{T'' - T'} \left( T' \log \frac{\sqrt{T'} 10^{-10}}{3,84 l(T')} - T'' \log \frac{\sqrt{T''} 10^{-10}}{3,84 l(T'')} \right)$$

$$(15) \quad C = \frac{1,985 \cdot 10^{-4}}{T'' - T'} (T'' \log \varrho'' - T' \log \varrho')$$

sind.

Die Einführung der konstanten freien Weglänge hat nach (11) den Vorteil, daß zur Berechnung von  $V_G$  nur noch die leicht feststellbaren Leitfähigkeiten für die Temperaturen  $T''$  und  $T'$  nötig sind.

#### D. Verallgemeinerte Beziehungen

Bei den bisher aufgeführten Beziehungen wurde die Leitungsart des Halbleiters noch nicht berücksichtigt. Der allgemeine Fall wäre der gleichzeitige Leitungstransport durch negative (Index 1) und positive (Index 2) Ladung, bzw. Überschuß- und Lochleitung. Hierfür wird die Thermospannung<sup>1)</sup>  $V_G$  und  $V_V$  entsprechend (1) und (4):

$$(16) \quad |V_G| = -\frac{k}{s(T'' - T')} \left[ \frac{u_1 - u_2}{u_1 + u_2} T (\ln p(T) + \ln n(T)) \right]_{T'}^{T''}$$

$$(17) \quad |V_V| = \left[ \frac{1}{2} \frac{k}{s} \frac{u_1 - u_2}{u_1 + u_2} \right]_{T'}^{T''} - \frac{k}{s(T'' - T')} \int_{T'}^{T''} \frac{u_1 - u_2}{u_1 + u_2} \ln \varphi dT$$

und die Hallkonstante<sup>2)</sup>:

$$(18) \quad |R| = \frac{3\pi(u_1^2 n_1 - u_2^2 n_2)}{8s(u_1 n_1 + u_2 n_2)^2}$$

worin  $u_1, u_2$  die Beweglichkeiten,  $n_1, n_2$  die Zahlen der Leitungsträger für  $1 \text{ cm}^3$  sind.

1) Vgl. z. B. O. Stasiw, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N.F.) 1. S. 201. 1935.

2) H. Peierls, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 11. S. 309. 1932; W. Schottky u. F. Waibel, *Phys. Ztschr.* 34. S. 861. 1933.

Die gemischte Leitungsart ist für eine Nachprüfung der Theorie besonders erschwerend, da sich bei der Leitfähigkeit beide Leitungsanteile addieren, während sie bei der Thermospannung und der Hallkonstante subtraktiv auftreten.

Eine weitere Verallgemeinerung läßt sich bei der Berechnung von  $V_G$  [Formel (1)] des Grenzflächenanteiles denken. Es ist fraglich, ob die Größe  $p(T)$  von der Theorie richtig und für alle Halbleiter gleich stimmend angegeben wird. Erst nach der Vorlage eines größeren als des bisher vorliegenden Meßmaterials für die verschiedensten Halbleiter kann über die Größe und Bedeutung von  $p(T)$  etwas ausgesagt werden.

### 3. Auswertung theoretischer und experimenteller Ergebnisse für $\text{Cu}_2\text{O}$

#### A. Die Bedeutung der Thermospannungsmessungen

Die Kenntnis des Vorzeichens und der Größe der Thermospannung am Element Metall-Halbleiter-Metall ist für das Verständnis der elektrischen Leitungsvorgänge im Halbleiter, sowie vom Standpunkt der Elektronentheorie aus von Bedeutung.

Thermospannungsmessungen können zur Entscheidung der Leitungsart des Halbleiters beitragen. Es kann Überschuß-, Defektleitung oder ein Gemisch aus beiden vorliegen.

Elektronentheoretisch besteht das Element Metall-Halbleiter-Metall aus Teilen, für die nacheinander Entartung-Nichtentartung-Entartung des Elektronengases anzunehmen ist. Vermag die Theorie<sup>1)</sup> die Meßergebnisse zu deuten? Im Anschluß hieran läßt ein Vergleich von Messung und Berechnung eine Vorstellung zu, wieweit die Grenze und das Volumen Anteile zu der gesamten Thermospannung liefern.

Die sich für die Leitungsart und die Theorie ergebenden Folgerungen sind nun leider nicht unabhängig voneinander. Die Aussagen über die Leitungsart setzt die Gültigkeit der Theorie, die Bestätigung der Theorie eine vorhergehende Annahme der Leitungsart voraus. Bei alleiniger Kenntnis von Vorzeichen und Größe der Thermospannung lassen sich Voraussetzung und Behauptung nicht getrennt voneinander beweisen. Unter Annahme der Leitungsart (Voraussetzung) gibt die Theorie numerische Ergebnisse (Behauptung), die, wenn sie mit den Messungen übereinstimmen, nicht gegen Annahme und Theorie verstoßen, aber immerhin die Möglichkeit nicht ausschließen, daß Leitungsart und Theorie nach einer Abänderung

1) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 47. S. 1. 1928.

gleichfalls das Meßergebnis richtig darstellen<sup>1)</sup>. Die Folgerung aus der Übereinstimmung kann also günstigenfalls nur ein Nichtverstoßen gegen augenblickliche Vorstellungen, nicht aber ein unmittelbarer Beweis für die Richtigkeit von angenommener Leitungsart und benutzter Theorie sein. Bestimmter wird allerdings die Aussage, wenn außer der Thermospannung noch andere Beobachtungen wie Größe und Vorzeichen der Hallspannung bekannt sind.

#### B. Vergleich mit der Theorie

Zum Vergleich von Berechnung und Messung dienen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben, die teils unvorbehandelt, teils in  $\text{O}_2$  bei  $950^\circ\text{C}$  getempert waren. Da beide Arten keine wesentlich verschiedene mittlere freie Weglänge aufweisen, können sie bei der Berechnung gemeinsam behandelt werden. Als Mittelwert entnehmen wir den Engelhardtschen Beobachtungen<sup>2)</sup>

$$l(T'' = 310^\circ \text{ abs.}) = 3 \cdot 10^{-7}, \quad l(T' = 300^\circ) = 3,24 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Dann wird für die leicht herstellbare Versuchsbedingung  $T'' = 310^\circ$ ,  $T' = 300^\circ$  abs. Temp.  $V_G$  nach (12) gleich:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} |V_G| = 1,985 \cdot 10^{-5} [200,7 - 184 + T'' \log \varrho'' - T' \log \varrho'] \text{ Volt} \\ \quad \quad \quad \longleftrightarrow A \longleftrightarrow \\ \quad \quad \quad \longleftrightarrow A + B \longleftrightarrow \\ \quad \quad \quad \longleftrightarrow A + B + C \longleftrightarrow \end{array} \right.$$

Die zur Rechnung nötigen Beziehungen sind jetzt soweit entwickelt, daß für den Grenzeffekt  $V_G$  nach (19) nur noch die spezifischen Widerstände  $\varrho''$  und  $\varrho'$ , für den Volumeneffekt  $V_V$  nach (6), (7) und (8) die Größe  $V$ , d. i. nach (9) auch nur  $\varrho''$  und  $\varrho'$  bekannt zu sein brauchen.

Unter Benutzung der in Fig. 4 aufgenommenen Messungen lassen sich die Größen  $A$  bis  $E$ , bzw.  $V_G$  und  $V_V$  berechnen. Den Vergleich mit den gemessenen Thermospannungen gibt Fig. 6 wieder. Dazu wurden die Proben in gleichbreiten Spalten nebeneinander gesetzt und die berechneten wie gemessenen Spannungen als Höhen (Ordinate) aufgetragen. Fig. 6 läßt den Anteil, den  $V_G$ ,  $V_V$  und die Größen  $A$  bis  $E$  zur Gesamtspannung liefern, erkennen. Die Schwankungsbreite der gemessenen Spannung an einer Probe ist durch Vertauschen der kalten und warmen „Lötstelle“ verursacht. Diese

1) Insbesondere könnten an den Grenzen Halbleiter-Metall Erscheinungen auftreten, die durch die Ansätze der Theorie nicht erfaßbar sind. Daß grundsätzlich Sondereffekte an diesen Grenzen möglich sind, beweist der Gleichrichter- und Sperrschichtphotoeffekt.

2) E. Engelhard, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 513. 1933.



Schwankung wird weniger durch ungenaue Temperaturmessung bedingt als vermutlich durch besondere elektrische Eigenschaften, die nicht mit den gemessenen Mittelwerten über das ganze Volumen übereinstimmen.

Fig. 7 zeigt die Ergebnisse an weiteren 6 Proben. Darunter sind  $N_1$  und  $N_3$  Stücke mit aufgedampften Kupferelektroden,  $M_1$  und  $M_3$  Proben mit verzinnnten Enden;  $M_2$  und  $M_4$  erhielten in der Flamme reduzierte Kupferelektroden.

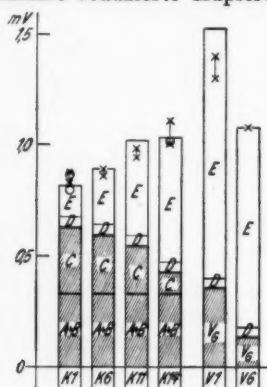


Fig. 6.

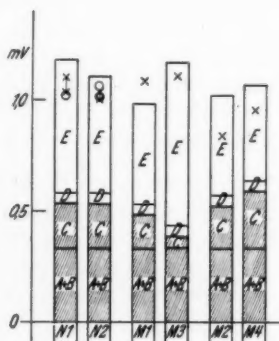


Fig. 7.

Gemessene und beobachtete Thermospannungen (Ordinate)  
verschiedener Proben (Abszisse).

$\times$  : Ergebnisse mit der Schaltung I

$\circ$  : " " " " II

■ : Grenzflächenanteil  $V_G = A + B + C$

□ : Volumenanteil  $V_V = D + E$

### C. Besprechung der Ergebnisse, Folgerungen und Kritik

Die benutzten Proben  $K_1$ — $K_{14}$  hatten bekannte Herkunft und Vorbehandlung; deswegen sind hieran die Hauptfolgerungen zu knüpfen. Die aus Fig. 6 zu entnehmende gute Übereinstimmung von Berechnung und Messung läßt mit den übrigen Erfahrungen an Kupferoxydul und der in der Einleitung hervorgehobenen Vorsicht die Aussage zu, daß kein Grund zu der Annahme einer gemischten Leitungsart vorliegt.

Daß diese Folgerung hier überhaupt Erwähnung findet, ist im Rahmen der gesamten Literatur über das elektrische und optische Verhalten des Kupferoxyduls nicht ohne weiteres zu verstehen. Zwar ist die Frage Defekt- oder Überschußleitung, besonders in Verbindung mit dem Vorzeichen der Thermo- und Hallspannung, ausführlich



behandelt worden. Niemals lag jedoch der geringste Anlaß für die Annahme einer gemischten Leitung vor. Erweitert man aber den Betrachtungskreis über das  $\text{Cu}_2\text{O}$  hinaus, so treten bereits beim  $\text{ZnO}$ , nach den Messungen von Fritsch<sup>1)</sup> Schwierigkeiten in der Übereinstimmung von theoretischen Aussagen und experimentellen Ergebnissen auf, die bei Zimmertemperatur eine Annahme von gemischter Leitung nicht ausschließen. Insofern schien es angebracht, bereits jetzt schon auf die Unnötigkeit einer derartigen Annahme ausdrücklich hinzuweisen.

Auch auf die Überflüssigkeit der an sich denkbaren und der in der Einleitung (S. 491, Fußnote) erwähnten Möglichkeit eines Sonder-effektes an der Grenze  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ , der von den theoretischen Ansätzen nicht miterfaßt werden kann, soll hier verwiesen werden.

Die Ergebnisse, von der Frage nach der örtlichen Bedingtheit des Thermoeffektes aus betrachtet, lassen im Gegensatz zu früher erkennen, daß es Proben gibt, bei denen der Grenzflächenanteil und solche, bei denen der Volumenanteil überwiegt. Bei den früheren Proben Vogts gab, wie auch Fig. 6 zeigt (Proben  $V_1$  und  $V_6$ ), der Volumenanteil den Ausschlag.

Die gute Übereinstimmung von Berechnung und Messung ist wesentlich abhängig von der Größe der Summe  $A + B$ . Diese wurde im Gegensatz zu den übrigen Teilpotentialen nicht durch Einsatz der von Probe zu Probe besonders gemessenen Größen berechnet, sondern unter Benutzung eines für alle Proben als gleich groß angenommenen Mittelwertes. Zwar war dieser Mittelwert der freien Weglänge korrekt aus dem Beobachtungsmaterial Engelhards entnommen, die Werte der einzelnen Versuchsproben werden jedoch von diesem Mittel mehr oder weniger abweichen. Wie groß diese Schwankung ist, läßt sich leicht überschlagen. Angenommen wurde eine freie Weglänge von  $l = 3 \cdot 10^{-7}$  cm für  $T = 310^\circ$  und eine Änderung von 8% bei  $10^\circ$  Temperaturabnahme. Nach den Beobachtungen Vogts und Engelhards scheint die Änderung proportional der Größe von  $l$ , also 0,08  $l$  für eine Temperaturdifferenz von  $10^\circ$  im Gebiet nahe  $300^\circ$  abs. Temp., zu sein. Wird an dieser Proportionalität festgehalten, dann bleibt nur noch  $l$  als Veränderliche übrig. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß bei Änderung von  $l$  um  $\pm 10\%$  [also von  $l(T' = 310^\circ)$  wie  $l(T' = 300^\circ)$ ] eine Änderung von  $A + B$  um etwa  $\pm 3\%$  erfolgt. Mit dieser Schwankung wäre also von Probe zu Probe zu rechnen. In Fig. 6 sind die Abweichungen von den Meßergebnissen gerade von dieser Größenordnung.

1) O. Fritsch, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 375. 1935.

Die Ergebnisse in Fig. 7, auf den Unterschied der paarweis zusammengefaßten Proben angesehen, zeigen, daß sich berechnete und gemessene Spannung im gleichen Sinne ändern. Ein Vergleich der Absolutwerte für Stücke mit verschieden aufgetragenen Elektroden erscheint überaus bedenklich. Löten und Reduzieren mit der Stichflamme sind so gewaltsame Maßnahmen, daß in einem Stück von innen nach außen Schichten von ganz verschiedenen elektrischen Eigenschaften liegen. Ob die aus der Leitfähigkeitsänderung des gesamten (also im Volumen gemessenen) Stückes mit der Temperatur bestimmten  $\varrho'$ ,  $\varrho''$  und  $V$  noch charakteristische Größen der Randbezirke in der Nähe der Elektroden sind, ist unwahrscheinlich. Damit läßt sich aber der Grenzeffekt nicht mehr rechnerisch erfassen. Die günstigste Annahme wäre ein für eine bestimmte Herstellungsart der Elektroden gleich großer Fehler. Dann allein ließe sich innerhalb der Zahl von Proben mit gleichartig hergestellten Elektroden ein übereinstimmender Gang von gemessenen und berechneten Werten erwarten. Diese Annahme scheint, allerdings mit wenigen Proben belegt, Fig. 7 zu bestätigen.

Mit den hier aufgeführten Ergebnissen ist auch die von A. Joffé<sup>1)</sup> hervorgehobene Unstimmigkeit mit der Theorie behoben. Joffé sieht die Thermospannung allein durch den Volumeneffekt, also durch die Beziehung (4) bzw. (4a) als bestimmt an. Demnach müßten für Proben, deren  $V$  [Formel (9)] Unterschiede bis zum 3,5-fachen aufweisen, auch die Thermospannungen derartige Größenunterschiede zeigen. Statt dessen stellen B. M. Hochberg und O. G. Kvascha nur eine Änderung von 30% fest. Dieser angebliche Widerspruch von Theorie und Messung behebt sich bei Mitberücksichtigung des Grenzflächeneffektes. Daß bei alleiniger Beschränkung auf den Volumenanteil  $V_V = D + E$  ein derartiges Ergebnis möglich ist, ersieht man aus Fig. 6. Von Probe  $K_1$  bis  $K_{14}$  steigt  $D + E$  auf den 3-fachen Betrag, während die gemessene Spannung nur um 30% steigt.

Herrn cand. phys. R. Stühler möchte ich auch an dieser Stelle für seine Hilfe bei den Messungen und Berechnungen danken.

1) A. F. Joffé, „Semi-Conducteurs Électroniques“ (Actualités Scientifiques et Industrielles 202), Paris, Hermann & Cie., 1935.

Erlangen, Physikal. Inst. d. Univ., März 1936.

(Eingegangen 19. März 1936)

**Über die Messung von Dielektrizitätskonstanten  
wäßriger Elektrolytlösungen  
mit der Fürthschen Ellipsoidmethode<sup>1)</sup>**

**Von Theodor Lin**

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag)

(Mit 6 Figuren)

**§ 1. Frühere Untersuchungen mit der Ellipsoidmethode**

In den letzten Jahren ist eine große Zahl von Untersuchungen über die DEK. wäßriger Elektrolytlösungen mit den verschiedensten Meßmethoden angestellt worden<sup>2)</sup>. Bei den meisten dieser Methoden muß die Messung mit Hilfe von hochfrequenten Wechselfeldern (von  $10^6$ — $10^9$  Hz) durchgeführt werden, wenn man bis zu einigermaßen gut leitenden Lösungen vordringen will. Dies bedingt, daß man mit diesen Methoden die DEK. und ihre Abhängigkeit von der Frequenz, die „Dispersion der DEK.“, nur in dem erwähnten Frequenzbereich untersuchen kann. Bei Elektrolytlösungen ist wahrscheinlich auch eine Dispersion im Gebiete niedrigerer Frequenzen vorhanden; will man diese messend verfolgen bzw. die „statische“ DEK. bestimmen, so ist man genötigt, die sogenannten „Kraftwirkungsmethoden“ zu verwenden, die prinzipiell von der Frequenz des benützten Wechselfeldes unabhängig sind<sup>3)</sup>.

Fast allen neueren Untersuchungen mit Hilfe von Kraftwirkungsmethoden liegt die von R. Fürth<sup>3)</sup> angegebene „Ellipsoidmethode“ zugrunde. Die ersten provisorischen Messungen nach dieser Methode wurden von Fürth selbst<sup>4)</sup>, spätere genauere Messungen von R. Pechhold<sup>5)</sup>, ferner von O. Milicka und A. Slama<sup>6)</sup> angestellt. Eine große Anzahl von Lösungen von Salzen, Säuren und Basen wurde auf diese Weise bis zu Leitfähigkeiten von  $10^{-2}$  Ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$  mit Frequenzen

1) Auszug aus der Basler Dissertation.

2) Literaturübersicht u. a. bei O. Blüh, Ztschr. f. phys. Chem. **22**. S. 263. 1934 u. E. Fischer, Phys. Ztschr. **17**. S. 585. 1935.

3) Vgl. u. a. R. Fürth, Ztschr. f. Phys. **22**. S. 98. 1924; **44**. S. 256. 1927.

4) R. Fürth, Phys. Ztschr. **25**. S. 676. 1924.

5) R. Pechhold, Ann. d. Phys. **83**. S. 427. 1927.

6) O. Milicka u. A. Slama, Ann. d. Phys. [5] **8**. S. 663. 1931; R. Fürth, Phys. Ztschr. **32**. S. 184. 1931.

zwischen 50 und 2200 Hz untersucht, wobei sich durchwegs für die Abhängigkeit der DEK. von der Konzentration das folgende typische Bild ergab: Zunächst ein starker Abfall bis zu Konzentrationen von einigen Tausendstel normal, darauf nach Durchlaufen eines oder mehrerer Minima ein allmählicher Wiederanstieg der DEK., mitunter bis über den Wasserwert hinaus.

Weitere Untersuchungen wurden von W. Orthmann<sup>1)</sup> durchgeführt. Um eine der wichtigsten Fehlerquellen der Ellipsoidmethode, nämlich die infolge der Stromwärme in der Flüssigkeit hervorgerufene Konvektionsströmung, zu beseitigen, entwickelte er ein ballistisches Meßverfahren, bei dem die Spannung an den Flüssigkeitskondensator nur kurzzeitig angelegt und der Maximalausschlag des Ellipsoids beobachtet wird, während bei dem früher verwendeten statischen Meßverfahren der stationäre Endausschlag des Ellipsoids zur Beobachtung gelangt. Diese ballistische Methode wurde auch teilweise von Milicka und Slama verwendet. Orthmann benützte ferner zwei parallel geschaltete, gleichgebaute Instrumente, von denen das eine mit der zu messenden, das andere mit einer Vergleichslösung gefüllt war und deren gleichzeitige Ausschläge miteinander verglichen wurden. Um Fehler durch elektrolytische Polarisierung am Ellipsoid und den Kondensatorplatten zu vermeiden, wurden dieselben aus Silber hergestellt und ausschließlich Silbersalze gemessen, während Pechhold, Milicka und Slama zur Vermeidung der Polarisierung als Material für das Ellipsoid und die Kondensatorplatten gut platinisiertes Platin verwendet hatten. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der letzteren Autoren zeigten die von Orthmann untersuchten Lösungen bei Frequenzen zwischen 50- und 10000 Hz eine monotone Abnahme der DEK. mit wachsender Konzentration bis zu etwa 0,1 Mol/Liter, ferner bei den konzentriertesten Lösungen auch eine Abhängigkeit der DEK. von der Frequenz.

Die Prager Messungen wurden in der Folge von Frl. M. Lederer fortgeführt. Sie hatten in erster Linie den Zweck, die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen nach der Ellipsoidmethode und denen nach anderen Methoden und zwischen den Prager und Berliner Messungen aufzuklären. Da von Fürth<sup>2)</sup> die Vermutung ausgesprochen worden war, daß die ersteren Diskrepanzen auf die Verschiedenheit der zur Messung benützten Frequenzen zurückzuführen seien, wurden zunächst die Messungen mit der gegenüber

1) W. Orthmann, *Ann. d. Phys.* [5] **9**, S. 537. 1931.

2) R. Fürth, *Phys. Ztschr.* **32**, S. 184. 1931.

der früheren Ausführung nur unwesentlich veränderten Ellipsoidapparatur wieder aufgenommen, wobei jedoch statt der niederfrequenten hochfrequente Wechselfelder von  $2 \cdot 10^5$ — $10^6$  Hz verwendet werden sollten. Hierbei wurde ebenfalls mit der ballistischen Methode gearbeitet und ferner ein von Orthmann angegebener Kunstgriff benützt, um die an der Eintauchstelle des Ellipsoidträgers in die Flüssigkeit auf ihn wirkenden Kräfte der Oberflächenspannung nach Tunlichkeit zu beseitigen.

Die ausgedehnten und von Frl. Lederer sehr sorgfältig durchgeführten Voruntersuchungen mit Niederfrequenz zeigten nun zunächst, daß die Resultate der vorhergehenden Untersuchungen der Prager Autoren mit platinieren Platinellipsoiden und Kondensatorplatten höchstwahrscheinlich durch eine systematische Fehlerquelle entstellt wurden, die nicht beachtet worden war, so daß ihre Ergebnisse nicht aufrecht erhalten werden können: Die starke Adsorption des Platinmohrs bewirkt nämlich, daß an der Oberfläche des Ellipsoids und der Kondensatorplatten die Ionenkonzentration eine ganz andere ist, als in den übrigen Teilen der Lösung, was ebenso wirkt, als ob sich das Ellipsoid in einem Medium von ganz anderer DEK. befände. Frl. Lederer konnte nachweisen, daß sich eine scheinbare, regelmäßige Zu- und Abnahme der DEK. mit der Konzentration direkt erzeugen läßt, wenn man nur die Messungen in einer bestimmten, entsprechenden Reihenfolge ausführt.

Es wurde daher bei den folgenden Untersuchungen mit Hochfrequenz von einer Platinierung des Ellipsoids und der Kondensatorplatten abgesehen und mit blankem Platin gearbeitet. Dies erschien ohne weiteres statthaft, da ja die Platinierung nur zum Zwecke der Vermeidung einer elektrolytischen Polarisierung bei Niederfrequenz eingeführt worden war, die bei Hochfrequenz sicher unmerklich klein sein muß. In der Tat ließen sich nun die starken Erniedrigungen der DEK. bei kleinen Konzentrationen und die Minima, die von den Prager Autoren früher gefunden worden waren, nicht mehr reproduzieren, es ergaben sich vielmehr innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches bis zu etwa 0,02 Mol/Liter nur Änderungen der DEK. von wenigen Prozenten.

Dieser veränderten Sachlage entsprechend mußte nun allerdings zur Erzielung sicherer Resultate die Meßgenauigkeit der Methode wesentlich erhöht werden. Es waren zu diesem Zwecke zunächst zwei Fehlerquellen zu beseitigen, die eine empfindliche Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit bewirkt hatten. Die erste bestand in den ziemlich starken Schwankungen der Netzspannung, mit der der Hochfrequenzgenerator betrieben wurde, welche zu entsprechenden Schwan-

kungen der Spannung zwischen den Platten des Meßkondensators Anlaß gaben; da das vom Wechselfeld auf das Ellipsoid ausgeübte Drehmoment quadratisch von dieser Spannung abhängt, wurde durch diesen Umstand eine starke Streuung der Einzelwerte der Ellipsoidausschläge bewirkt. Die zweite Fehlerquelle bestand darin, daß die Vorrichtung, die zur Erzeugung der für die Anwendung der ballistischen Methode benötigten kurzen Stromstöße diente, nicht exakt genug arbeitete, so daß die Dauer dieser Stromstöße von einer Messung zur anderen sich etwas veränderte; dies muß, wie man unmittelbar einsieht, ebenfalls eine vergrößerte Streuung der Einzelablesungen des Ellipsoidausschlages hervorrufen. Die beiden erwähnten Fehlerquellen fallen zwar fort, wenn man die Orthmannsche Methode der Doppelmessung mit zwei Instrumenten benützt; die Verwendung zweier Ellipsoidanordnungen statt einer bringt jedoch wieder andere Nachteile mit sich, so daß diese Methode nicht angewendet und die Spannung, wie früher, mit einem Hitzdrahtinstrument gemessen wurde. Im Stadium der Versuche zur Eliminierung der erwähnten Fehlerquellen wurde die Arbeit aus äußeren Gründen von Frl. Lederer abgebrochen und von mir übernommen. Über die hierbei erzielten Ergebnisse wird in den folgenden Paragraphen berichtet.

In der Zwischenzeit wurden auch die Versuche von Orthmann von zweien seiner Schüler, G. Fischer und W. Schaffeld<sup>1)</sup>, weitergeführt. Sie zeigten zunächst, daß kleine Verunreinigungen der Ellipsoidoberfläche beträchtliche Veränderungen des Ausschlags in Abhängigkeit von der Frequenz bewirken und daher eine scheinbare Abhängigkeit der DEK. der zu untersuchenden Lösungen von der Konzentration und der Frequenz vortäuschen können. Sie gingen daher ebenfalls von der Verwendung von platinisiertem Platin als Ellipsoidmaterial ab und benützten in der Folge als Material reines, oberflächlich gut gereinigtes Gold.

Untersucht wurden die wäßrigen Lösungen von NaCl, NaJ, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu 0,1 Mol/Liter, die durchweg eine Abnahme der DEK. mit wachsender Konzentration ergaben, die sich durch Formeln von der Gestalt  $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \alpha \sqrt{c} - \beta c)$  darstellen lassen.

## § 2. Beschreibung der Versuchsanordnung

Die benützte Versuchsanordnung ist in organischer Fortbildung der früher von Fürth, Pechhold und Milicka und Slama be-

1) G. Fischer, Dissertation Berlin 1934; W. Schaffeld, Dissertation Berlin 1935; G. Fischer u. W. D. Schaffeld, Ann. d. Phys. [5] 25. 8. 450. 1936.





Die Küvette befand sich in einem Thermostaten von 6 Liter Wassereinhalt und war gegen die Außenluft staubdicht abgeschlossen. Die Durchführungen für das Thermometer, den Verdränger, die verstellbare Niveauspitze, das Zu- und Abflußrohr, sowie für die vier elektrischen Leitungen waren ebenfalls staubdicht ausgeführt. Das gesamte zur Herstellung der Lösungen benützte destillierte Wasser wurde vor der Verwendung durch ein Schottisches Filter gesaugt, all das, um nach bester Möglichkeit Staub und andere Verunreinigungen von der Eintauchstelle des Ellipsoidgehänges fernzuhalten, weil das zu ganz unregelmäßigen Ausschlägen geführt hätte.

Das Ellipsoidsystem war mittels eines Quarzfadens von 20 cm Länge und  $15\ \mu$  Durchmesser an einem Torsionskopf angehängt. Es bestand aus einer Glaskapillare, an der oben ein kleiner Spiegel und unten, um  $45^\circ$  gegen ihn verdreht, das aus Platin hergestellte Ellipsoid befestigt war, das die gleichen Abmessungen besaß, wie das seinerzeit von Pechhold benützte. An der Durchstoßstelle durch die Flüssigkeitsoberfläche war die Glaskapillare durch ein kurzes Stück Quarzfaden unterbrochen, um die hemmenden Kräfte der Oberflächenspannung, die nie vollkommen symmetrisch auftreten, möglichst klein zu halten. Unterhalb des Spiegels war ein kleiner Querbalken angekittet, der von einer Arretiergabel etwas gehoben werden konnte, so daß dann der obere Quarzfaden entlastet war. Arretiert wurde stets beim Wechsel der Lösungen. Um das sehr empfindliche System vor Luftströmungen zu schützen, war es vom Torsionskopf bis dicht oberhalb der Flüssigkeit eingekapselt. Das Ellipsoid war an die Glaskapillare angeschmolzen, die übrigen Verbindungen waren mit weißem Siegelack ausgeführt.

Die Ablesung der Ellipsoidausschläge erfolgte, wie früher, mit Spiegel und Skala. Der Thermostat mit dem Meßkondensator und seinen Hilfseinrichtungen war von einem Gehäuse aus Eisenblech umgeben; dieses diente sowohl zum Schutz gegen eine etwaige direkte elektrische Beeinflussung des Ellipsoids von Seiten des Senders, als auch dazu, die unvermeidlichen Luftströmungen abzuschwächen. Um Gebäudeerschütterungen von der Apparatur fernzuhalten, war diese mittels einer Wandkonsole an einem freistehenden Grundpfeiler befestigt.

#### b) Der Hochfrequenzgenerator

Zur Erzeugung des hochfrequenten Wechselstromes wurde ein Glühkathodensender mit einer Leistung von maximal 50 Watt benützt. Seine Schaltung ist in der Fig. 2 wiedergegeben.



Die Philips-Senderöhre LV 3 benötigte 6 Amp. Heizstrom und 1600—2000 Volt Anodenspannung. Die Heizung erfolgte mit einer Akkumulatorenbatterie von großer Kapazität, ihre Veränderung durch die drei parallel geschalteten Widerstände  $W_1$ ,  $W_2$  und  $W_3$ , von denen die beiden letzteren neben dem Beobachtungsplatz standen und, da sie klein gegen  $W_1$  waren, eine sehr feine Regulierung des Heizstromes und damit der Schwingspannung gestatteten.

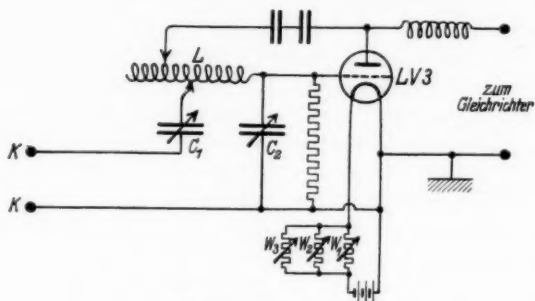


Fig. 2. Der Sender

Die Kondensatoren  $C_1$ ,  $C_2$  und die Spule  $L$  waren mit Abgriffen versehen, so daß der Sender auf die Wellenlängen 300, 400, 600 und 1200 m eingestellt werden konnte. Der aus einem Transformator (Škoda) und einem Philips-Glühventil G 3 in gewöhnlicher Einwegsaltung bestehende Gleichrichter konnte sowohl vom Netz — 50 per. Wechselstrom — als auch von einem besonderen Wechselstrom-generator aus betrieben werden.

Der Widerstand  $W_4$  (Fig. 1) gab dem Sender eine gewisse Dauerbelastung.  $F_3$  war ein Flüssigkeitskondensator mit veränderlichem Plattenabstand. Befand sich im Meßkondensator  $F_1$  eine Lösung von hoher Konzentration, so wurde  $F_3$  mit einer schwach konzentrierten Lösung gefüllt und umgekehrt, so daß die vom Sender entnommene Leistung in allen Fällen die gleiche war. Eine einfache Kontrolle hierüber war dadurch gegeben, daß das Hitzdrahtampere-meter  $A$  bei allen Konzentrationen den gleichen Strom anzeigen mußte, sofern das Voltmeter  $V$  die gleiche Spannung zwischen den Punkten  $a$ ,  $b$  angab.

#### c) Die Spannungseinrichtung

Wegen der nicht vermeidbaren Netzschwankungen ergab sich die Notwendigkeit, die Spannung vor jedem einzelnen ballistischen Einschalten zu kontrollieren, bzw. zu regulieren. Hierbei durfte

aber der Meßkondensator  $F_1$  selbst nicht eingeschaltet werden, da das darin befindliche Ellipsoid sonst einen Ausschlag gemacht hätte. Es wurde also ein weiterer Flüssigkeitskondensator  $F_2$  mit veränderlichem Plattenabstand hergestellt und dieser ebenfalls mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt. Mit Hilfe von zwei Paar Schaltern  $s_1$  und  $s_2$  konnte wahlweise  $F_1$  oder  $F_2$  an den Sender gelegt werden. Nachdem nun der Plattenabstand von  $F_2$  so eingestellt war, daß das Voltmeter  $V$  vor und nach dem Umschalten von  $s_1$  und  $s_2$  für die Punkte  $a, b$  die gleiche Spannung anzeigte, wurde die Senderspannung bei angeschaltetem  $F_2$  auf einen gewünschten Wert gebracht. Für die Dauer der ballistischen Einschaltzeit wurde dann  $F_1$  an- und  $F_2$  abgeschaltet. Nach je fünf Ellipsoidausschlägen, d. h. nach etwa je 5 Min., wurde die Einstellung von  $F_2$  nachgeprüft.

$s_1$  und  $s_2$  waren als Quecksilbervakuumschalter ausgeführt und wurden vom Beobachtungsplatz aus mit Fadenzügen bedient. Diese Art Schaltung verbürgt einen ständig guten Kontakt und läßt sich zu einem bestimmten Zeitpunkt exakt ausführen, was, wie weiter unten noch ausgeführt wird, von großer Wichtigkeit ist.  $s_3$  ist ein ebensolcher einfacher Schalter.

Das Hitzdrahtvoltmeter  $V$  (Hartmann und Braun) konnte (Fig. 1) mit Hilfe des Umschalters  $S_1$  an die Punkte  $a, b$  oder  $c, d$  angelegt werden. Um Induktionswirkungen fernzuhalten, war es in einem Blechgehäuse untergebracht und seine Zuleitungen waren in starkwandigem Messingrohr verlegt. Der Standort des Voltmeters war vom Beobachtungsplatz entfernt, in der Nähe von  $s_1$  und es wurde deshalb mit einem Fernrohr und zwei Lupen, eine für den Nullpunkt und eine für den Ausschlag, abgelesen.

Der Nullpunkt von  $V$  änderte sich etwas, je nachdem, ob das Instrument in Ruhe war oder längere Zeit hintereinander, während der Messungen, dauernd ein- und ausgeschaltet wurde; das ließ sich dadurch vermeiden, daß in den Pausen zwischen den Messungen, z. B. nach dem Einfüllen frischer Lösung, dem Instrument mit Hilfe des Kontaktes  $k$  auf der Achse der Unterbrecherscheibe und des Umschalters  $S_2$  in regelmäßigem Rhythmus Spannungstöße erteilt wurden.

#### d) Der Unterbrecher

Die Unterbrecherscheibe  $U$  wurde nach Fig. 3 ausgeführt. Eine kreisrunde Hartgummiplatte war auf einer Seite mit 2 mm starkem Messingblech bekleidet. Dieses bedeckte jedoch das Hartgummi nicht vollständig, sondern ließ einen Sektor frei, der in der Mitte eine Zunge  $Z$  aus Nickelblech enthielt und seitlich davon

zwei Zungen  $Z'$  und  $Z''$  aus Isoliermaterial (Bein), alles 2 mm stark. Die vier Teile waren genau ineinander gepaßt und bekamen durch Feilen und Schmirgeln eine schöne, gleichmäßige Oberfläche.

Nickelzunge und Messingblech waren mit der metallischen Achse der Unterbrecherscheibe leitend verbunden. Über einen Schneckentrieb wurde diese von einem kleinen Synchronmotor angetrieben und machte pro Minute eine Umdrehung. Dabei schleifte ein in einer Stahlfeder  $A_1$  vernieteter Eisenstift  $E$  mit kleiner Fläche über die Scheibe dahin und vermittelte zwischen den Punkten  $e$  und  $f$  der Fig. 1 Kontakt, außer in den Momenten, wo sich der Stift gerade über dem Isoliermaterial befand. Durch Schwenken der Stahlfeder konnte die Berührungszeit zwischen Eisenstift und Nickelzunge, das ist die ballistische Einschaltzeit, von 0,5—2 Sek. verändert werden. Um Funkenbildung beim Öffnen und Schließen des Kontaktes zu vermeiden, lief die Unterbrecherscheibe in einem Ölbad.

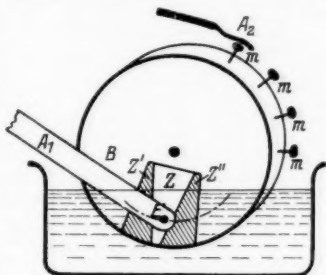


Fig. 3. Die Unterbrecherscheibe

Auf der Rückseite der Unterbrecherscheibe war eine Signallvorrichtung angebracht: Vier kleine Metallstifte  $m$  hoben bei der Drehung eine zweite Stahlfeder  $A_2$  und verursachten beim Niedergang derselben viermal ein leichtes Knacken.

### § 3. Der Meßvorgang

Der Schaltvorgang während der Messungen war nun der folgende:

1. Signal: *Einschalten von  $s_3$*  (dabei ist  $s_1$  aus- und  $s_2$  eingeschaltet). Der Eisenstift  $E$  befindet sich über dem Messing, ungefähr an der Stelle  $B$ , und das Voltmeter gibt einen Ausschlag. *Dieser wird mit Hilfe von  $W_2$  und  $W_3$  auf die gewünschte Höhe gebracht.*

2. Signal: *Der Beobachter wendet das Auge vom Voltmeterfernrohr weg und schaut in das zweite Fernrohr, um den Nullpunkt der Spiegelskala für den gleich darauf stattfindenden Ellipsoidausschlag abzulesen.*

3. Signal: Der Eisenstift hat gerade das Messingblech auf der Unterbrecherscheibe verlassen und befindet sich über dem ersten Isolierstreifen  $Z'$ .  $s_1$  wird ein- und  $s_2$  gleichzeitig ausgeschaltet.

Der Eisenstift gibt Kontakt mit der Nickellunge Z, das Ellipsoid schlägt aus.

4. Signal: Der Eisenstift hat gerade die Nickellunge verlassen und befindet sich über dem zweiten Isolierstreifen Z".  $s_1$  wird aus- und  $s_2$  gleichzeitig eingeschaltet,  $s_3$  wird ausgeschaltet. Der Ellipsoidausschlag erreicht jetzt sein Maximum, dieses wird abgelesen. Die Apparatur ist für den nächsten Ausschlag bereit.

Die ballistische Einschaltzeit betrug in der Regel ungefähr 0,8 Sek. Nach je fünf Ausschlägen wurde, wie bereits erwähnt, der Hilfskondensator  $F_2$  nachreguliert. Jede Messung bestand aus der Beobachtung von 15 Ausschlägen, die zu einem Mittel vereinigt wurden. Eine Meßreihe bestand aus einer Reihe derartiger Messungen an verschiedenen Konzentrationen. Für jede Substanz wurden einige unabhängige Meßreihen aufgenommen.

Da die Vorschaltwiderstände des Hitzdrahtvoltmeters nicht vollkommen selbstinduktionsfrei waren und das Instrument mit Niederfrequenz geeicht war, gaben seine Ausschläge natürlich nicht die absoluten Werte der effektiven Spannung. Da aber immer nur die Messungen bei einer Frequenz miteinander verglichen wurden, benötigte man nur die Relativwerte der Spannung, so daß dieser Fehler ohne Bedeutung war. Jedoch war noch ein anderer Umstand in Rechnung zu setzen, durch den die Spannungsmessungen systematisch verfälscht waren, nämlich der, daß die Hochfrequenzwiderstände der Leitungen  $ac$  und  $bd$  zum Meßkondensator gegen dessen inneren Widerstand keineswegs zu vernachlässigen waren. Es entstand infolgedessen längs  $ab$  und  $cd$  ein von der Konzentration der Füllung dieses Kondensators abhängiger Spannungsabfall.

Um diesen Fehler zu eliminieren, wurde nach Beendigung einer jeden Messung (d. h. nach 15 Ausschlägen), bei eingeschaltetem  $s_1$

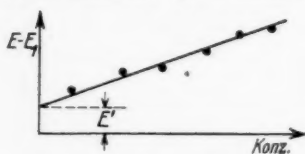


Fig. 4.

Ermittlung der Spannung  $E'$

und  $s_3$  und ausgeschaltetem  $s_2$  der Voltmeterausschlag durch Regulierung von  $W_2$  und  $W_3$  auf den Kontrollwert  $E$  gebracht und dann der Schalter  $S_1$  rasch von  $ab$  auf  $cd$  umgelegt, wobei das Voltmeter den etwas kleineren Ausschlag  $E_1$  anzeigte. Durch mehrmaliges Wieder-

holen und Mitteln wurde dann der wahrscheinlichste Wert von  $E_1$  bestimmt.

Dieser Vorgang wurde für jede Konzentration wiederholt und somit die Größe  $E - E_1$  als Funktion der Konzentration ermittelt. Wie man aus der Fig. 4 ersieht, ist die entsprechende Kurve eine

Gerade, die aber nicht durch den Koordinatenursprung hindurchgeht. Dies liegt daran, daß der Strom durch das Voltmeter, wenn dieses an  $cd$  liegt, einen zusätzlichen kleinen Spannungsabfall  $E'$  zwischen  $ab$  und  $cd$  hervorruft, der auch dann vorhanden ist, wenn  $c = 0$  ist, also kein Strom durch den Meßkondensator hindurchfließt.

Die gesuchte Spannung am Meßkondensator  $E_2$  ist demnach unter der plausiblen Annahme, daß die Hochfrequenzwiderstände der Leitungen  $ab$  und  $cd$  zu dem Umschalter  $S_1$  annähernd gleich und klein gegenüber dem Voltmeterwiderstand waren, gleich  $E_1 + E'$ .

Die Reihenfolge der gemessenen Konzentrationen wurde mit Absicht nicht systematisch gewählt, um eventuelle systematische Fehler, die von der Zeitdauer der Messungen abhängen, wie z. B. Abbrand an den Unterbrecherkontakten oder Erhöhung der Oberflächenspannung an der Eintauchstelle des kurzen Quarzfadens durch unvermeidliche Verunreinigungen, mit Sicherheit auszuschalten.

Als Vergleichssubstanz diente meist eine 0,1%-Lösung des betreffenden Elektrolyten, was gegenüber Wasser als Vergleichssubstanz verschiedene Vorteile hat. Zur Vereinfachung der Rechnung ist im folgenden die DEK. der Vergleichslösung willkürlich gleich 80 gesetzt. Messungen an dieser Lösung wurden öfters wiederholt, insbesondere zu Beginn und am Schlusse jeder Meßreihe.

Der Temperaturkoeffizient des Ellipsoidausschlages betrug etwa  $+0,6\%$  pro Grad. Der Abnahme der DEK. und damit der Kraftwirkung auf das Ellipsoid um  $0,5\%$  pro Grad steht eine Zunahme der Fluidität der Lösung um  $2,3\%$  pro Grad gegenüber. Da die ballistische Einschaltzeit nicht klein war im Vergleich zur Ausschlagzeit des Ellipsoids, sondern etwa  $\frac{2}{3}$  derselben betrug, ist es erklärlich, wieso der Temperaturkoeffizient einen anderen Wert hatte als die Differenz der beiden Koeffizienten 2,3 und 0,5.

Die Temperaturerhöhung in  $F_1$ , auch bei den konzentrierteren Lösungen, war während der Messungen praktisch gleich Null. Die Temperaturerhöhung während des Einstellens des Hilfskondensators ließ sich bei einiger Geschicklichkeit unter  $0,1^\circ$  halten. Beim Umschalten des Voltmeters von  $ab$  auf  $cd$  traten im Meßkondensator zwar stärkere Temperaturerhöhungen auf und diese bewirkten eine gewisse Veränderung der Leitfähigkeit; auf die Spannungsdifferenz  $E - E_1$  hatte dies jedoch keinen erkennbaren Einfluß, was durch besondere Versuche sichergestellt wurde.

Eine Störung ergab sich allerdings durch die Temperaturerhöhung in  $F_2$  beim Messen von konzentrierteren Lösungen. Die Zeit zwischen dem ersten und dem zweiten akustischen Signal war erheblich länger als die ballistische Einschaltzeit,  $F_2$  erwärmte sich

also bei jedem Ausschlag mehr als  $F_1$ . Der Hilfskondensator nahm so von Ausschlag zu Ausschlag mehr Strom auf, da die kontrollierte Spannung  $E$  konstant gehalten wurde. Hierdurch aber stieg von Ausschlag zu Ausschlag die wirkliche Spannung an  $F_1$ , weil der Sender bei kleinerer Leistung eine höhere Spannung lieferte. Dieser Fehler wurde dadurch ausgeglichen, daß nach je fünf Ausschlägen die Spannungsdifferenz zwischen  $F_1$  und  $F_2$  festgestellt und in Prozenten von dem Mittelwert der fünf Ellipsoidausschläge abgezogen wurde.

Vor Beginn der Messungen wurde die ganze Apparatur etwa eine Stunde lang in Betrieb gesetzt und nach dem Einfüllen von frischer Lösung stets etwa eine halbe Stunde gewartet. Das genügte, um Temperaturunterschiede zwischen Lösung und Thermostaten im wesentlichen zum Verschwinden zu bringen, was daran erkennbar war, daß das Ellipsoid längere Zeit hindurch seine Nulllage bis auf wenige Millimeter Ausschlag der Spiegelskala einhielt.

#### § 4. Die Meßgenauigkeit

Im § 3 wurde bereits erörtert, auf welche Weise die systematischen Fehler der Spannungsmessung beseitigt wurden. Es müssen nun auch noch die durch die begrenzte Ablesegenauigkeit des Voltmeters bedingten zufälligen Fehler der Spannungsmessung abgeschätzt werden. Die Ablesegenauigkeit betrug 0,1 Skt.; bei einer mittleren Spannung von 6,5 Volt (1 Volt = 10 Skt.) beträgt also der Fehler einer Einzelablesung des Voltmeters 0,154 %. Berücksichtigt man, daß für jede DEK.-Messung 15 mal der Voltmeterausschlag und der Nullpunkt abgelesen wurden, daß ferner dreimal die Kondensatoren  $F_1$  und  $F_2$  auf gleiche Spannung eingestellt wurden und daß schließlich noch die Korrektur wegen des Spannungsabfalls längs der Kondensatorzuführungen durch eigene Spannungsmessungen ermittelt werden mußten, dann ergibt sich für den mittleren Fehler der zu einer DEK.-Messung gehörigen Spannungsmessungen 0,14 %. Daraus folgt, da die Spannung in die Formel zur Berechnung der DEK. quadratisch eingeht, für eine DEK.-Messung infolge der Ungenauigkeit der Spannungsermittlung ein mittlerer Fehler von 0,28 %.

Der Fehler einer Einzelablesung auf der Spiegelskala betrug ungefähr 0,1 mm. Dies ergibt bei einem mittleren Ausschlag von etwa 100 mm rund 0,1 %. Da für eine DEK.-Messung wiederum 15 mal der Ausschlag und der Nullpunkt abgelesen wurde, ergibt sich so für dieselbe infolge der Ungenauigkeit der Spiegelskalenablesungen ein mittlerer Fehler von 0,04 %.

Eine weitere, unsystematische Fehlerquelle stellten Ausschlagsschwankungen dar, die offenbar durch Unreinheiten an der Oberfläche des Ellipsoids und durch Schwankungen der Oberflächenkräfte an der Eintauchstelle des Ellipsoidgehänges hervorgerufen wurden, wenn sich die Messungen an einer Substanz über längere Zeit erstreckten.

Um nun eine Abschätzung für die Ausschlagsschwankungen zu gewinnen, wurden an ein und derselben 0,1%igen  $\text{MgSO}_4$ -Lösung 10 Messungen zu je 10 Ausschlägen vorgenommen — unter gleichzeitiger Variation der Eintauchstelle des kurzen Quarzfadens —, von jedem Meßresultat  $\bar{a}$  die Differenzen zu den 9 übrigen gebildet und die mittlere Schwankung des Ausschlages von einer Messung zur nächsten ermittelt. Sie ergab sich zu 0,63%. Da sie offenbar  $\sqrt{2}$ mal so groß ist, als die mittlere Schwankung gegenüber dem Mittelwert und da ferner die zu erwartende Schwankung bei 15 Einzelausschlägen pro Messung gegenüber 10 solchen Ablesungen  $\sqrt{15/10}$  mal kleiner ist, folgt schließlich für die so empirisch bestimmte mittlere Schwankung einer DEK.-Messung der Wert 0,37%. In diesem Fehler sind die oben berechneten, durch die Ungenauigkeit der Ablesungen bedingten Fehler, die zusammen etwa 0,3% ausmachen, bereits inbegriffen. Wie man sieht, spielen also die durch die oben erwähnten Ursachen bedingten Schwankungen des Ausschlages für die Genauigkeit der DEK.-Bestimmung gegenüber den Ablesefehlern nur eine unwesentliche Rolle.

Den wahrscheinlichen Fehler einer DEK.-Messung können wir demnach schließlich etwa gleich 0,25% setzen oder gleich  $\pm 0,2$  Einheiten der DEK. Ein Wert von annähernd dieser Größe ergibt sich auch, wenn man aus allen im folgenden mitgeteilten Meßreihen für alle Konzentrationen, für die mehrere Messungen angestellt wurden, empirisch die Streuung der DEK.-Werte berechnet.

#### § 5. Die Meßergebnisse

Da der ballistische Ausschlag  $\alpha$  bei gleichbleibender Einschaltzeit proportional dem auf das Ellipsoid durch das Feld ausgeübten Drehmoment und dieses nach Fürth bei der 45°-Stellung des Ellipsoids wieder proportional der DEK.  $\epsilon$  der Flüssigkeit und proportional  $E^2$  ist, gilt für  $\epsilon$  die Formel

$$(1) \quad \epsilon = C \cdot \frac{\alpha}{E^2},$$

worin  $C$  eine Apparatkonstante ist.

Bedeutet  $\epsilon_0$  die DEK. der Vergleichssubstanz, so gilt analog

$$(2) \quad \epsilon_0 = C \cdot \frac{\alpha_0}{E_0^2}$$



und daher folgt aus (1) und (2)

$$(3) \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \frac{\frac{\alpha}{E^2}}{\frac{\alpha_0}{E_0^2}}.$$

Nach dieser Formel wurden die Beobachtungen ausgewertet, indem darin für jede Messung statt  $\alpha$  der Mittelwert  $\bar{\alpha}$  aus den 15 Einzelablesungen und für  $E$  bzw.  $E_0$  der zugehörige Wert  $E_2$  eingesetzt wurde, der sich gemäß dem in § 3 beschriebenen Vorgang aus den Voltmeterablesungen ergab. Schließlich wurden noch alle  $\varepsilon$ -Werte einer jeden Meßreihe auf Grund des empirisch ermittelten Temperaturkoeffizienten auf die gleiche Temperatur reduziert ( $\varepsilon_r$ ). Als Vergleichslösung diente, wie bereits erwähnt, stets die 0,1%-Konzentration des betreffenden Elektrolyten.

Alle Messungen wurden nur bei der einen Wellenlänge von 1200 m, also einer Frequenz von  $2,5 \cdot 10^5$  Hz angestellt; es zeigte sich nämlich, daß bei einer dreimal so großen Frequenz die Selbstinduktionen und Kapazitäten der verschiedenen Teile der Apparatur bereits einen sehr beträchtlichen und unübersehbaren Einfluß auf die Spannungsverteilung hatten und es daher nicht mehr möglich war, die wahre Spannung am Meßkondensator aus den Ablesungen des Voltmeters auch nur einigermaßen sicher zu ermitteln. Bei nicht genügend sorgfältiger Beachtung dieser Umstände würde eine starke Abhängigkeit der DEK. von der Konzentration vorgetäuscht werden.

Die folgenden Figg. 5 und 6 enthalten die Ergebnisse an den wäßrigen Lösungen der Elektrolyte: NaCl, LiCl, NaJ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  und HCl. Die Konzentrationen sind darin immer in Promille der wasserfreien Substanz angegeben, und die DEK. der Vergleichslösung ist, wie bereits früher erwähnt wurde, willkürlich gleich 80 gesetzt. Die HCl-Messungen dienten nicht eigentlich zur DEK.-Ermittlung, sondern zur Kontrolle darüber, ob nicht etwa durch die verschiedenen Stromdichten am Ellipsoid oder damit zusammenhängende Vorgänge ein Gang der Ausschläge mit der Konzentration verursacht wird. Setzt man die DEK. der 0,2%-HCl-Lösung gleich der des reinen Wassers, so kann man sagen, daß eine solche systematische Verfälschung der übrigen Meßresultate nicht vorhanden ist.

#### § 6. Diskussion der Ergebnisse

Aus den vorstehend wiedergegebenen Messungen ergibt sich zunächst mit Sicherheit, daß die von den Prager Autoren früher gefundenen starken Änderungen der DEK. mit der Konzentration und die Minima *nicht* vorhanden sind, wie auch schon die im § 1 er-



wählten provisorischen Messungen von Frl. Lederer gezeigt hatten. In dem untersuchten Konzentrationsbereich lassen sich die Beobachtungspunkte zwanglos durch gerade Linien ausgleichen, die in den

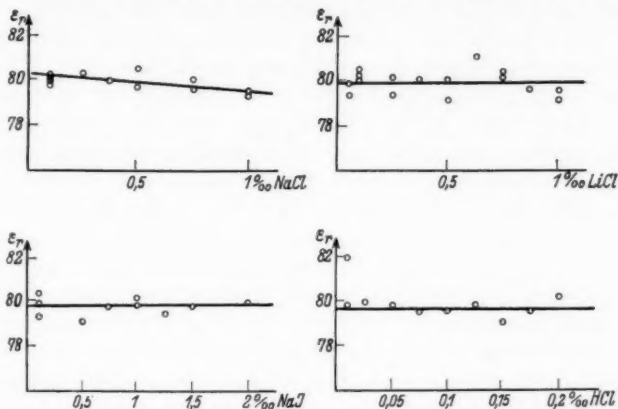


Fig. 5. Resultate der Messungen an den ein-einwertigen Elektrolyten

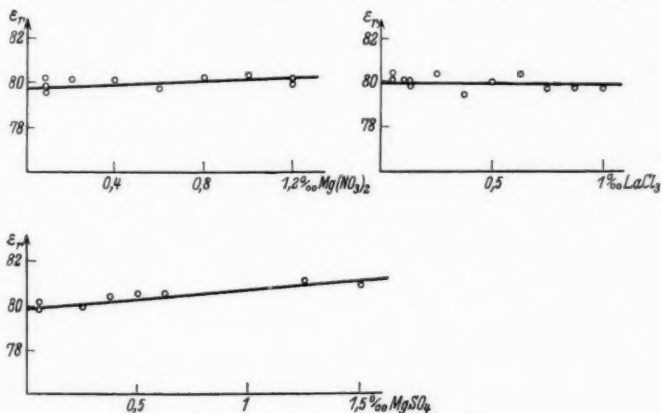


Fig. 6. Die übrigen Meßresultate

Fig. 5 und 6 eingetragen sind. Diese verlaufen für die Lösungen von LiCl, NaJ,  $LaCl_3$  und HCl parallel mit der Abszissenachse, weisen also darauf hin, daß hier in dem untersuchten Bereich keine Änderung der DEK. mit der Konzentration stattfindet. Bei NaCl ist die Gerade absteigend, bei  $Mg(NO_3)_2$  und bei  $MgSO_4$  ansteigend, was bei den maximalen untersuchten Konzentrationen für NaCl eine Abnahme der DEK. um 0,8 Einheiten, bei  $Mg(NO_3)_2$  eine schwache

Zunahme um etwa 0,3 und bei  $\text{MgSO}_4$  eine stärkere Zunahme um 1,2 Einheiten beinhaltet.

Die beobachtete Erniedrigung der DEK. bei  $\text{NaCl}$  steht in gutem Einklang mit den in § 1 erwähnten Messungen von G. Fischer, der für die gleiche Konzentration eine Erniedrigung um rund 0,9 Einheiten erhielt. Die gleiche Erniedrigung ergibt sich jedoch bei ihm auch für  $\text{NaJ}$ , während hier für diese Substanz keine meßbare Änderung der DEK. beobachtet wurde. Auch alle übrigen, in der Arbeit von W. Schaffeld untersuchten Neutralsalze zeigen in Abhängigkeit von der Äquivalentkonzentration fast den gleichen Verlauf, wie ihn G. Fischer für  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaJ}$  gefunden hat, während die weiteren, in der vorliegenden Arbeit untersuchten Neutralsalze entweder keine Änderung oder eine Erhöhung der DEK. ergeben. Schließlich ist auch ein Widerspruch zwischen der hier beobachteten Konzentrationsunabhängigkeit der DEK. von  $\text{HCl}$  und der starken Erniedrigung der DEK. bei den von Schaffeld gemessenen Säuren vorhanden.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß diese Unterschiede darauf zurückzuführen sind, daß bei der von Fischer und Schaffeld verwendeten Orthmannschen Apparatur zwischen dem Meßkondensator und dem zur Spannungsmessung verwendeten Vergleichskondensator ein Spannungsabfall besteht, der mit wachsendem Strom durch den Meßkondensator, also mit wachsender Konzentration der zu untersuchenden Lösung anwächst, während die Vergleichslösung immer die gleiche Konzentration hat. Wie man sich leicht überlegen kann, muß dieser Effekt, wenn er nicht in Rechnung gesetzt wird, eine mit wachsender Leitfähigkeit der untersuchten Lösung größer werdende Erniedrigung der DEK. derselben vortäuschen. Fischer und Schaffeld erwähnen zwar, daß dieser Effekt möglicherweise eine Rolle spielen könnte, scheinen ihn aber nicht quantitativ berechnet zu haben. Nach den bei der vorliegenden Untersuchung gemachten Erfahrungen scheint es durchaus plausibel, daß die Hochfrequenzwiderstände der Verbindungsleitungen zwischen den beiden Kondensatoren so groß waren, daß die gefundenen DEK.-Erniedrigungen durch sie nur vorgetäuscht sind. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Erniedrigungen für die bei gleicher Äquivalentkonzentration viel stärker leitenden Säuren wesentlich größer waren, als für die Neutralsalze.

Die Theorie der Elektrolyte läßt zwei Effekte erwarten, die eine Konzentrationsabhängigkeit der DEK. von Elektrolytlösungen verursachen. Der Hydratations- oder Sättigungseffekt beruht auf dem zuerst von Blüh<sup>1)</sup> ausgesprochenen Gedanken, daß die Ionen in einer

1) O. Blüh, Ztschr. f. Phys. 25. S. 220. 1924.

Lösung richtend auf die umgebenden Wasserdipole wirken und so deren Einstellungsmöglichkeit gegenüber einem äußeren elektrischen Felde beschränken, die DEK. also erniedrigen. Die Theorie ist von Sack<sup>1)</sup> genauer ausgearbeitet worden, doch scheint es auf Grund der neueren Ansichten über die Konstitution der Flüssigkeiten fraglich, ob seine Rechnungen zu quantitativ richtigen Ergebnissen führen.

Der auf der Relaxation der Ionenwolken beruhende Debye-Falkenhagen-Effekt<sup>2)</sup> läßt hingegen eine Erhöhung der DEK. von Elektrolytlösungen mit wachsender Konzentration erwarten; die Theorie wurde insbesondere von Falkenhagen quantitativ ausgeführt und nach den von ihm angegebenen Formeln<sup>3)</sup> kann die DEK. für jeden Elektrolyten berechnet werden. Diese Theorie ist bei hohen Frequenzen (größer als  $10^7$  Hz) in neuerer Zeit verschiedentlich geprüft worden, wobei sie sich im wesentlichen bestätigen ließ. Eine Prüfung der Theorie bei niedrigeren Frequenzen bis herab zu  $10^6$  Hz mit einer Brückenmethode wurde unlängst in einer sehr sorgfältigen Untersuchung von E. Fischer<sup>3)</sup> durchgeführt. Für alle untersuchten Lösungen ergab sich bei nicht zu großen Konzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie, und zwar bei allen verwendeten Frequenzen. Fischer schließt hieraus, daß der Sättigungseffekt nicht existiert, doch scheint dieser Schluß nicht zwingend, da dieser Effekt ebenfalls, wie der Debye-Falkenhagen-Effekt, frequenzabhängig sein könnte, derart daß er mit wachsender Frequenz abnimmt und bei  $10^6$  Hz nicht mehr in Erscheinung tritt<sup>4)</sup>. Es wäre daher durchaus möglich, daß bei der in der vorstehenden Untersuchung benützten Frequenz von  $2,5 \cdot 10^5$  Hz beide Effekte überlagert wären, was erklären würde, wieso bei einigen der untersuchten Lösungen eine Zunahme, bei anderen ein Gleichbleiben, bei anderen wieder eine Abnahme der DEK. mit wachsender Konzentration beobachtet wurde.

Rechnet man nach den von Falkenhagen angegebenen Formeln die auf Grund des Debye-Falkenhagen-Effektes zu erwartende Erhöhung der DEK. für die jeweils höchste gemessene Konzentration aus, so ergeben sich die Werte der folgenden Tabelle.

Die beobachteten Werte sind durchwegs niedriger als die berechneten und die Differenzen zwischen beiden liegen außerhalb der Fehlergrenzen. Diese Differenzen müßten demnach den Sättigungseffekt darstellen. Für diese Deutung spricht vielleicht auch der Um-

1) H. Sack, *Phys. Ztschr.* **28**. S. 199. 1927.

2) H. Falkenhagen, *Elektrolyte*, Leipzig 1932.

3) E. Fischer, *Dissertation*, Berlin 1935; *Phys. Ztschr.* **17**. S. 585. 1935.

4) Vgl. u. a. auch R. Fürth, *Phys. Ztschr.* **32**. S. 184. 1931.

Substanz	Konz. in ‰	Normalität	$\epsilon - \epsilon_0$
NaCl	1,0	0,017	0,49
LiCl	1,0	0,024	0,58
NaJ	2,0	0,013	0,43
HCl	0,2	0,006	0,28
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,2	0,016	0,98
LaCl <sub>3</sub>	1,0	0,012	1,20
MgSO <sub>4</sub>	1,5	0,025	3,34

stand, daß die größte beobachtete DEK.-Erhöhung bei MgSO<sub>4</sub> auftrat, wo auch die größte Erhöhung nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie zu erwarten ist. Einen eingehenderen Vergleich zwischen Experiment und Theorie vorzunehmen würde sich erst lohnen, wenn eine einwandfreie Berechnung des Sättigungseffektes vorliegt.

#### Zusammenfassung

Die Fürthsche Ellipsoidmethode zur Bestimmung der DEK. leitfähiger Flüssigkeiten wurde für Messungen mit einer Frequenz von  $2,5 \cdot 10^5$  Hz ausgebaut. Die Apparatur wurde eingehend im Hinblick auf die mannigfachen Fehlerquellen untersucht und von diesen weitgehend befreit; mit besonderer Sorgfalt geschah die Ermittlung der wahren Spannung am Meßkondensator. Es wurde durchwegs mit der von Orthmann angegebenen ballistischen Methode gearbeitet.

Auf diese Weise konnten die DEK. von Lösungen bis zu Leitfähigkeiten von  $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  Einheiten gemessen werden. Untersucht wurden die wäßrigen Lösungen von NaCl, LiCl, NaJ, HCl, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>.

In dem untersuchten Bereich lassen sich die DEK. als lineare Funktionen der Konzentration darstellen, die ansteigen bei Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und MgSO<sub>4</sub> und abfallen bei NaCl; bei den übrigen Substanzen bleibt die DEK. innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Damit sind die früheren von den Prager Autoren mit der Ellipsoidmethode erhaltenen Resultate als unrichtig erwiesen; die früher beobachteten starken DEK.-Änderungen bei kleinen Konzentrationen lassen sich auf sekundäre Wirkungen infolge der Platinierung des Ellipsoids zurückführen.

Herrn Prof. R. Fürth sei für die Anregung zu dieser Arbeit, die unter seiner Leitung durchgeführt wurde, bestens gedankt, ebenso Herrn Privatdozent Dr. O. Blüh und den anderen Herren des Institutes für ihre wertvolle Hilfe.

Prag, im Januar 1936.

(Eingegangen 11. März 1936)

## **Über Messung der Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz mittels des Zählrohres<sup>1)</sup>**

**Von Walter Niens**

(Mit 7 Figuren)

Inhaltsübersicht: A. Allgemeiner Teil. I. Einleitung und Problemstellung. II. Versuchsanordnung und Meßmethode. III. Weg der Berechnung.— B. Spezieller Teil. I. Beschreibung der Apparatur. II. Die Meßergebnisse und deren Auswertung. — C. Zusammenfassung.

### **A. Allgemeiner Teil**

#### **I. Einleitung und Problemstellung**

§ 1. Man pflegt als Ergiebigkeit  $u$  der Röntgenfluoreszenz das Verhältnis der Zahl der emittierenden Atome zur Zahl der angeregten Atome zu bezeichnen. Wird z. B. die  $K$ -Schale angeregt, so wird nach den Vorstellungen von Kossel<sup>2)</sup> die in der  $K$ -Schale freigewordene Stelle durch ein Elektron aus einem höheren Niveau ersetzt. Aber nur ein Teil  $u$  der Atome emittiert die freiwerdende Energie in Form von Strahlung; bei den übrigen findet ein strahlungsloser Übergang statt, die freigewordene Energie wird zur Emission eines Elektrons aus einer weiter außen liegenden Schale verwandt.

Damit sind schon die beiden möglichen Wege für die experimentelle Bestimmung der Ergiebigkeit gegeben. Den Weg über die Bestimmung der Elektronenausbeute beschreiten Auger<sup>3)</sup>, Kirchner<sup>4)</sup> und Locher<sup>5)</sup> durch die Auswertung von Bahnspuren, die sie mit Hilfe der Wilsonschen Nebelkammer erhalten. Den zweiten Weg — die Messung der Intensität der emittierten Fluoreszenzstrahlung mit der Ionisationskammer — wählt als erster Sadler<sup>6)</sup>, die von ihm erhaltenen Ergebnisse sind überhaupt die erste Bestimmung des Umsetzungskoeffizienten  $u$ , sie sind jedoch heute infolge ver-

1) Dissertation der Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig.

2) W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**. S. 898 u. 953. 1914; Ztschr. f. Phys. **19**. S. 333. 1923.

3) P. Auger, Compt. rend. **180**. S. 65. 1925; Ann. de phys. **6**. S. 183. 1926.

4) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **83**. S. 969. 1927.

5) G. L. Locher, Phys. Rev. **40**. S. 484. 1932.

6) C. A. Sadler, Phil. Mag. **18**. S. 107. 1909.

schiedener Fehlerquellen nur noch von geringerer Bedeutung. Nach der gleichen Methode sind später Untersuchungen unternommen worden von Harms<sup>1)</sup>, Balderston<sup>2)</sup>, Martin<sup>3)</sup>, Compton<sup>4)</sup>, Haas<sup>5)</sup>, Berkey<sup>6)</sup> und Arends<sup>7)</sup>.

Einen dritten Weg gehen Sadler<sup>8)</sup>, Bragg und Porter<sup>9)</sup>, Barkla und Thomas<sup>10)</sup> und schließlich Stockmeyer<sup>11)</sup>, indem sie die Anzahl der Elektronen aus ihrer ionisierenden Wirkung bestimmen.

Für die Zuverlässigkeit der Messungen sind zwei Dinge von grundsätzlicher Bedeutung: Die Primärstrahlung muß monochromatisch sein und die Intensitäten von Primär- und Sekundärstrahlung müssen zuverlässig miteinander verglichen werden können. Während das erstere durch Anwendung eines Kristalles als Monochromator leicht zu erreichen ist und auch die Messung der Primärintensität keine Schwierigkeiten bietet, steht es mit der quantitativen Erfassung der Sekundärstrahlung erheblich schwieriger. Hier liegen daher die Aufgaben, die für eine Ergiebigkeitsmessung bezeichnend sind.

Die erste bezeichnende Frage ist die nach der Entstehungstiefe der Sekundärstrahlung im angeregten Metall und dem Intensitätsverlust, den sie bis zum Verlassen der Oberfläche erleidet. Diese Frage läßt sich durch geeignete geometrische Anordnung so weit vereinfachen, daß man sie leicht rechnerisch beantworten kann.

Die zweite, schwierigere Aufgabe geht daraus hervor, daß die Sekundärstrahlung nach allen Seiten auseinanderläuft. Man hat also sehr ungünstige Intensitätsverhältnisse. Die Anwendung einer ausgedehnten Ionisationskammer bringt für die Absolutmessung schwierige geometrische Bedingungen mit sich, zumal man aus denselben Intensitätsgründen die Sekundärquelle nicht so klein machen kann, daß sie praktisch als Punktquelle gelten darf. Man muß vielmehr einen Bereich von praktisch endlicher Flächengröße anregen, von dessen einzelnen Punkten aus die Strahlwege durch die

1) M. J. Harms, *Ann. d. Phys.* **82**. S. 87. 1926.

2) M. Balderston, *Phys. Rev.* **27**. S. 696. 1926.

3) L. H. Martin, *Proc. Roy. Soc. (A)* **115**. S. 420. 1927.

4) A. H. Compton, *Phil. Mag.* **8**. S. 961. 1929.

5) M. Haas, *Ann. d. Phys.* [5] **16**. S. 473. 1933.

6) D. K. Berkey, *Phys. Rev.* **45**. S. 437. 1934.

7) E. Arends, *Ann. d. Phys.* [5] **22**. S. 281. 1935.

8) C. A. Sadler, *Phil. Mag.* **18**. S. 107. 1909.

9) W. A. Bragg u. H. L. Porter, *Proc. Roy. Soc. (A)* **85**. S. 349. 1911.

10) C. G. Barkla, *Phil. Trans. (A)* **217**. S. 315. 1918.

11) W. Stockmeyer, *Ann. d. Phys.* [5] **12**. S. 71. 1932.

Ionisationskammer wiederum untereinander verschieden sind. So entsteht die Notwendigkeit ausführlicher Korrektionsrechnungen, wie sie Harms zum erstenmal vollständig durchgeführt hat. Auch in neueren Arbeiten ist es nicht gelungen, diesen Punkt zu vereinfachen.

Daher erschien es von Interesse, die hohe Empfindlichkeit eines Zählrohres auszunutzen, um mit einem kleinen Raumwinkel aus der Sekundärstrahlung auszukommen, der einfache und durchsichtige geometrische Verhältnisse ergibt.

## II. Versuchsanordnung und Meßmethode

§ 2. Das Prinzip der Meßanordnung war folgendes (Fig. 1): Die von der Röntgenröhrenantikathode  $A$  kommende Strahlung fiel, durch zwei Spalte  $S_1$  und  $S_2$  begrenzt, auf einen Kalkspatkristall  $K$ , dessen Ebene so eingestellt war, daß aus dem Spektrum der Strahlung der Kupferantikathode das Kupfer  $K_\alpha$ -Dublett durch Reflexion ausgesondert wurde. Die Spalte  $S_3$  und  $S_4$  definierten den Querschnitt des monochromatischen Strahles, der nach

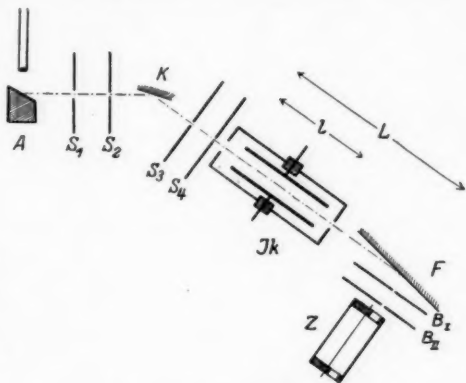


Fig. 1. Versuchsanordnung

Passieren der Ionisationskammer  $J_k$  auf den Fluoreszenzstrahler  $F$  fiel und in ihm völlig absorbiert wurde. Ein Teil der hier entstehenden Fluoreszenzstrahlung gelangte dann durch das Blenden-system  $B_1$  und  $B_2$  in das durch ein geerdetes Bleigehäuse geschützte Zählrohr  $Z$ , in dem die einzelnen absorbierten Quanten dieser Strahlung gezählt wurden.

§ 3. Nachdem festgestellt worden war, daß sowohl Röntgenrohr als auch die Zählvorrichtung einwandfrei arbeiteten, wurde der mit der Meßelektrode der Ionisationskammer verbundene Faden des Lutz-Edelmann-Elektrometers enterdet und gleichzeitig die Anodenspannung für die zur Registrierung verwandte Verstärker-einrichtung eingeschaltet. Für eine bestimmte Aufladung  $E$  des Elektrometers wurde die Zeit und die Anzahl  $q_s^*$  der in dieser Zeit



registrierten Quanten abgelesen. Durch die *gleichzeitig* erfolgende Messung des primären Ionisationsstromes und der Fluoreszenzstrahlungsquanten wurden eventuelle Unsicherheiten des Meßergebnisses durch Intensitätsschwankungen der Röntgenröhre von vornherein ausgeschaltet.

### III. Weg der Berechnung

§ 4. Die Bestimmung der auf den Fluoreszenzstrahler auftreffenden Quanten der Primärstrahlung geschah so, daß zunächst aus dem Wert  $E$  der Aufladung der MeBelektrode der Ionisationskammer nach Division durch die Elementarladung  $e$  die Anzahl  $N$  der Ionenpaare bestimmt wurde, die dieser Aufladung entsprach, also  $\frac{E}{e} = N$ . Zur Bildung eines Ionenpaares ist die Energie  $\epsilon$  erforderlich. Ein Röntgenquant der Energie  $P$  erzeugt demnach  $\frac{P}{\epsilon} = Z$  Ionenpaare. Die  $N$  gebildeten Ionenpaare sind somit von  $\frac{N}{Z} = Q$  Röntgenquanten, die in der Ionisationskammer auf der Weglänge  $l$  (Fig. 1) in Luft absorbiert wurden, gebildet worden. Diese Anzahl  $Q$  steht mit der Anzahl Quanten  $Q_0$ , die in die Ionisationskammer eintreten, in folgender Beziehung:

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{I_0 - I}{I_0},$$

wenn  $I$ , wie üblich, ganz allgemein die Intensität bedeutet, wobei nach dem Absorptionsgesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau_1 l}$$

ist. Indem man auf  $Q_0$  noch einmal das Absorptionsgesetz für die Strecke  $L$  zwischen dem Fluoreszenzstrahler und dem Beginn der MeBelektrode anwendet, ergibt sich dann die Anzahl  $Q_p$  primärer Quanten, die auf den Fluoreszenzstrahler auftreffen.

§ 5. Die vom Sekundärstrahler ausgesandte Strahlung gelangte durch das Blendensystem  $B_1 B_{II}$  (Fig. 2), das nur einen bestimmten Teil, wie im folgenden gezeigt wird, hindurchließ, in das Geiger-Müllersche Zählrohr, und zwar in Richtung seiner Zylinderachse.

Die Öffnungen der Blenden  $B_1$  und  $B_{II}$  sind kreisförmig, wobei der Durchmesser der ersten Blende halb so groß wie der der zweiten ist. Der Abstand der ersten Blende vom Fluoreszenzstrahler,  $d$ , ist ebenfalls halb so groß wie der Abstand  $L$  der zweiten Blende vom Strahler. Ein vom Zentralpunkt  $S$  durch die Blende  $B_1$  ausgeblendetes kegelförmiges Bündel gelangt ungehindert auch durch die Öffnung der Blende  $B_{II}$  hindurch. Ein von einem beliebigen



Punkt  $X$  oberhalb oder unterhalb  $S$  kommender Kegel, der durch die Blendenöffnung der ersten Blende hindurchgetreten ist, kann aber durch die Öffnung der Blende  $B_{II}$  entweder gar nicht hindurchtreten, — wenn die Strecke  $SX$  nämlich gleich oder größer als der Durchmesser der Blendenöffnung  $B_{II}$  ist, — oder nur teilweise. Die Grundflächen aller hier auftretenden Strahlungskegel sind Kreise gleicher Größe. Alle von der Öffnung  $B_I$  entworfenen Strahlungskegel entwerfen auf der Ebene von  $B_{II}$  Kreise gleicher Größe; der

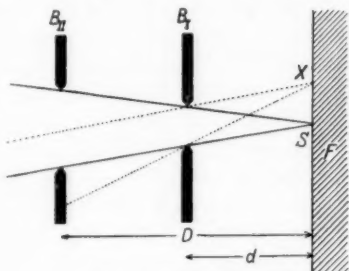


Fig. 2. Strahlengang im Blendensystem  $B_I B_{II}$

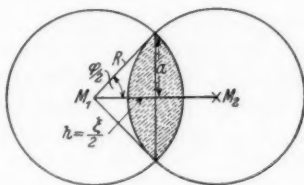


Fig. 3. Zur Definition des Flächenstückes  $F$

Radius dieser Kreise ist gleich dem Radius  $R$  dieser zweiten Blendenöffnung. Vom Punkte  $X$  aus gesehen geht demnach durch die Blendenöffnung  $B_{II}$  nur der Teil, der durch das Flächenstück bestimmt ist, das der projizierte Kreis mit der Kreisöffnung  $B_{II}$  bildet. Wie man sieht, ist die Größe des gebildeten Flächenstückes  $F$  eine Funktion des Abstandes der beiden Kreismittelpunkte (Fig. 3). Unter Benutzung der angegebenen Bezeichnungen ergibt sich für die Fläche des Zweiecks

$$F = R^2 \varphi - a \xi.$$

Weiter ist:

$$a = \sqrt{R^2 - \frac{\xi^2}{4}} \quad \text{und} \quad \frac{\varphi}{2} = \arccos \frac{\xi}{2R}.$$

Daraus ergibt sich dann

$$(1) \quad F = 2R^2 \cdot \left( \arccos \frac{\xi}{2R} - \frac{\xi}{2R} \cdot \sqrt{1 - \left( \frac{\xi}{2R} \right)^2} \right) = f(\xi).$$

Nun sei die gesamte Anzahl der Strahlungsquanten, die ein Flächenelement  $dF$  des Sekundärstrahlers in den Kugelraum hinausendet, gleich  $K dF$ . Im Abstand  $D$  von diesem Flächenelement geht dann durch die Oberflächeneinheit die Anzahl

$$dQ_1 = \frac{K}{4\pi D^2} dF.$$

Durch das Flächenstück  $F$  im Abstand  $D$  vom Fluoreszenzstrahler tritt dann die Anzahl Quanten

$$dQ = \frac{KF}{4\pi D^2} dF = \frac{Kf(\xi)}{4\pi D^2} dF,$$

$dQ$  stellt also die Anzahl Quanten dar, die von einem beliebigen Punkt  $X$  des Fluoreszenzstrahlers aus noch durch die Öffnung der zweiten Blende hindurchgehen.

Die Gesamtheit aller Flächenelemente, die durch die Öffnung der Blende  $B_I$  hindurch das gleiche Flächenstück  $F$  auf die Öffnung der Blende  $B_{II}$  abbilden, d. h. die Gesamtheit aller Flächenelemente mit gleichem  $\xi$ , bildet unter den gewählten geometrischen Bedingungen auf dem Fluoreszenzstrahler einen Kreis mit dem Radius  $\xi$ . Diese Gesamtheit liefert Beiträge in eine Zone, deren Breite gleich der „Breite“ des Zweiecks ist. Die Anzahl der Quanten aus diesem Ring für diese Zone ist

$$dQ_{RZ} = \frac{K \cdot f(\xi) \cdot 2\pi \xi}{4\pi D^2} \cdot d\xi = \frac{K}{2D^2} \cdot f(\xi) \xi d\xi.$$

Wie schon oben angedeutet, können aber nur die Flächenelemente Strahlungsbeiträge durch die Blendenöffnungen hindurch senden, für die das  $\xi$  Werte zwischen 0 und  $2R$  annimmt.

Die gesamte Anzahl der Quanten, die von allen Flächenelementen durch die Blendenöffnungen in das Zählrohr hineingelangt, ist

$$Q_z = \int_{\xi=0}^{\xi=2R} \frac{K}{2D^2} \cdot f(\xi) \cdot \xi d\xi.$$

Nach Einsetzen des Wertes für  $f(\xi)$  aus der Gl. (1) ergibt sich

$$Q_z = \frac{K}{2D^2} \int_{\xi=0}^{\xi=2R} 2R^2 \left( \arccos \frac{\xi}{2R} - \frac{\xi}{2R} \sqrt{1 - \left(\frac{\xi}{2R}\right)^2} \right) \cdot \xi d\xi.$$

Durch Einführung der Substitutionen

$$\frac{\xi}{2R} = x \quad \text{und} \quad \xi d\xi = 4R^2 \cdot x \cdot dx$$

bekommt man:

$$Q_z = \frac{4KR^4}{D^2} \cdot \left[ \int_{x=0}^{x=1} x \cdot \arccos x dx - \int_{x=0}^{x=1} x^2 \sqrt{1-x^2} dx \right].$$

Das erste Integral hat den Wert  $\pi/8$ , das zweite den Wert  $\pi/16$ , schließlich ergibt sich für  $Q_z$  der Ausdruck:

$$Q_z = \frac{\pi KR^4}{4D^2}.$$

Die Anzahl der von der *Flächeneinheit* in den Kugelraum emittierten Quanten ist dann gegeben durch

$$K = \frac{4Q_s \cdot D^2}{\pi R^4}.$$

Für unsere späteren Rechnungen ist aber die Anzahl der von der *ganzen strahlenden Fläche*  $f$  des Fluoreszenzstrahlers in den Kugelraum ausgesandten Quanten erforderlich. Diese Anzahl ist:

$$(2) \quad Q_s = K \cdot f = \frac{4Q_s \cdot D^2 \cdot f}{\pi R^4}.$$

§ 6. Die in der Gl. (2) benutzte Größe  $Q_s$  bedeutet die Anzahl Quanten, die in das Zählrohr hineingelangen würde, wenn auf dem Wege bis dorthin keinerlei Absorption stattfände. Der am Registrierwerk der Zählvorrichtung abgelesene Wert  $q_s^*$  (Näheres vgl. weiter unten) ist also unter Berücksichtigung der stattgefundenen Absorptionen in diesen Wert  $Q_s$  umzurechnen. Außerdem ist noch in Rechnung zu stellen, daß für den Fall des benutzten Zählrohres nach den Messungen von Loeck<sup>1)</sup> die „effektive Zählstrecke“ nur 2,8 cm ist und die Ergiebigkeit für diese nur 97% beträgt, in der Voraussetzung, daß die von Loeck angegebenen Werte, die für die  $\text{Cu } K_\alpha$ -Linie gemessen wurden, auch für die hier benutzten Strahlungen gelten. Der in dieser Hinsicht korrigierte Wert für die Anzahl Quanten heiße  $F^*$ ; die in § 5 berechnete Anzahl  $Q_p$  primärer Quanten, die auf den Fluoreszenzstrahler auffallen, sei der Einfachheit halber  $P$  genannt. Dann ist  $F^*/P$  das Verhältnis der *beobachteten* Strahlungsquanten, ohne Berücksichtigung der Absorption der beiden Strahlungen im Material des Fluoreszenzstrahlers.

Der im Wegstück  $ds$  absorbierte Anteil ist ganz allgemein

$$dP = P \cdot \tau_1 ds$$

wobei  $\tau_1$  den Absorptionskoeffizienten für die Primärstrahlung im Material des Fluoreszenzstrahlers bedeutet. Nun ist aber  $u = \frac{F}{P}$  und damit auch  $u = \frac{dF}{dP}$  und schließlich  $dF = u \cdot dP$ .

Die Anzahl der in der Tiefe  $s$  (Fig. 4) des Sekundärstrahlers entstehenden Quanten ist demnach

$$(3) \quad dF_s = u \cdot dP_s = u P_s \tau_1 ds.$$

Im Fluoreszenzstrahler haben in der Tiefe  $s$  die Primärstrahlen die Strecke  $s$  durchlaufen, die Fluoreszenzstrahlen haben aber bis

1) V. Loeck, Ann. d. Phys. [5] 15. S. 527. 1932.

zu ihrem Austritt noch den Weg  $s \cdot \operatorname{tg} \varphi$  zurückzulegen, wenn  $\varphi$  der Winkel ist, den der einfallende Strahl mit der Oberfläche des Strahlers bildet. Dann ist

$$P_s = P \cdot e^{-\tau_1 s}$$

und

$$F^* = F \cdot e^{-\tau_2 s \cdot \operatorname{tg} \varphi}$$

wenn  $\tau_2$  der Absorptionskoeffizient für die Fluoreszenzstrahlung im Material des Strahlers ist. Da der Strahler aber so dick ist, daß die primäre Strahlung in ihm völlig absorbiert wird, so ergibt sich aus Gl. (3) nach Einsetzen der vorstehenden Gleichungen

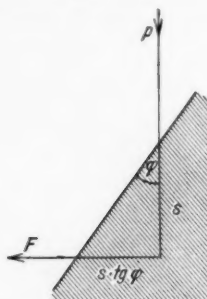


Fig. 4. Absorptionsvorgang im Fluoreszenzstrahler

$$F^* = u P \tau_1 \int_0^{\infty} e^{-\tau_1 s} e^{-\tau_2 s \cdot \operatorname{tg} \varphi} \cdot ds$$

und nach Lösung des Integrals

$$F^* = u P \tau_1 \frac{1}{\tau_1 + \tau_2 \operatorname{tg} \varphi},$$

schließlich als Wert für  $u$

$$u = \frac{F^*}{P} = \frac{F^*}{P} \cdot \left(1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} \operatorname{tg} \varphi\right).$$

Um den Nutzeffekt nur auf die im  $K$ -Niveau absorbierten Quanten zu beziehen, hat man den Wert  $u$  noch mit  $\delta_k/\delta_k - 1$  zu multiplizieren und erhält dann für den so definierten Nutzeffekt der Röntgen- $K$ -Fluoreszenz

$$u_k = \frac{F^*}{P} \left(1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} \operatorname{tg} \varphi\right) \frac{\delta_k}{\delta_k - 1}$$

wobei  $\delta_k$  den  $K$ -Absorptionssprung für das zur Fluoreszenz angeregte Material bedeutet.

## B. Spezieller Teil

### I. Beschreibung der Apparatur

#### a) Röntgenanlage und Strahlungsverlauf

§ 7. Für die Untersuchung wurde ein Philips-Experimentierrohr (Modell B) mit auswechselbarer Antikathode aus Kupfer verwandt, das Vakuum wurde durch eine Leyboldsche Stahldiffusionspumpe aufrechterhalten. Die Betriebsspannung betrug 35 kV, der Emissionsstrom im allgemeinen 15–20 mA. Anfänglich auftretende Gleitfunken an der Außenseite der Röhre bei angelegter Wechselspannung zeigten, daß die Ventilwirkung des Röntgenrohres nicht ausreichte. Nach Einschalten eines besonderen Ventilrohres hörten derartige Störungen auf. Der Glühfaden des Röntgenrohres wurde

mit etwa 5 Amp., der des Ventils mit etwa 7,2 Amp. aus isoliert aufgestellten Heiztransformatoren geheizt. Die Schaltanlage wurde aus teilweise vorhandenen, teilweise selbstgebaute Apparaten aufgebaut. Der eine Pol des Hochspannungstransformators sowie die Antikathode des Röntgenrohres waren geerdet.

§ 8. Nachdem die Röntgenstrahlen das 0,02 mm starke Aluminiumfenster des Chromstahlkörpers der Röntgenröhre durchsetzt hatten, fielen sie durch die beiden Spalte  $S_1 = 2,1$  mm und  $S_2 = 0,9$  mm auf einen Kalkspatkristall, dessen reflektierende Fläche um den Reflexionswinkel von  $\text{Cu } K_\alpha$  ( $14^\circ 52'$ ) gegen die Strahlrichtung geneigt war. Die beiden Spalte waren auf dem feststehenden Arm eines für die vorliegenden Zwecke umgebauten optischen Spektrometers angebracht. Der Kristall saß auf einem normalen Goniometerkopf, derart, daß die Reflexionsebene in der Drehachse eines schwenkbaren Armes lag, auf dem die Ionisationskammer mit den Spalten  $S_3$  und  $S_4$ , der Fluoreszenzstrahler und das Geiger-Müllersche Zählrohr mit den Blenden  $B_I$  und  $B_{II}$  aufgebaut waren. Die Öffnungen der Blenden hatten einen Durchmesser von  $2r = 0,75$  mm bzw.  $2R = 1,50$  mm, ihr Abstand vom Fluoreszenzstrahler war  $d = 13,0$  mm bzw.  $D = 26,0$  mm.

#### b) Die Ionisationsmessung

§ 9. Die Ionisationskammer bestand aus einem zylindrischen Rohr von 12,2 cm Länge, das in seinem Innern zwei durch Bernsteinstopfen isoliert eingeführte Plattenelektroden mit den Abmessungen  $2,0 \cdot 8,0$  cm<sup>2</sup> enthielt, die parallel zum Strahlenbündel lagen. Die eine Elektrode war mit dem negativen Pol einer 100 Volt-Batterie verbunden, deren positiver Pol an Erde lag; die andere Elektrode war mit dem Faden des Elektrometers verbunden. Das äußere Rohr der Ionisationskammer sowie die Metallteile des Spektrometers waren geerdet. Das Feld zwischen der Meß- und Spannungselektrode reichte schon bei einer Spannung von 20 Volt aus, um bei größter Röntgenstrahlungsintensität Sättigungsstrom zu erzeugen.

§ 10. Die Ionisationswirkung der Röntgenstrahlung auf der Meßstrecke  $l$  wurde durch Aufladung des Fadens eines Lutz-Edelmann-Elektrometers bestimmt. Durch eine einfache Schaltvorrichtung konnte während der Messungen die Empfindlichkeit des Elektrometers nachgeprüft werden; die Eichung erfolgte in der üblichen Potentiometerschaltung. Für die Ionisationswirkung wurde die Wanderung des Fadens über einen festgelegten Bereich der Skala von 50 Skt. beobachtet. Die Aufladung war für alle Messungen die gleiche und betrug 1,31<sub>5</sub> Volt. Zur Bestimmung der in der Ionisationskammer erzeugten Anzahl von Ionenpaaren (vgl. § 4) mußte die Kapazität des

Systems aus Elektrometer, statisch geschützter Zuleitung und Elektroden genau bekannt sein. Die Messung der Kapazität wurde mit einem geeichten Harmskondensator und einem geeichten Gerdien-schen Kondensator mehrfach wiederholt und ergab eine Kapazität von  $42,0_2 \pm 0,6$  cm.

### c) Die Fluoreszenzstrahler

§ 11. Die zur Untersuchung ihrer Fluoreszenzstrahlung benutzten blechförmigen Metalle waren in einer Haltevorrichtung, die ihrerseits über einem Kreis mit Gradeinteilung spielte, durch Schrauben befestigt. Der Winkel, den die Oberfläche des Sekundärstrahlers mit der Einfallrichtung bildete, konnte auf  $\frac{1}{4}^\circ$  genau abgelesen werden. Für sämtliche Messungen war dieser Winkel  $\varphi = 10^\circ$ .

Zur Messung gelangten die in Tab. 1 aufgeführten Metalle.

Tabelle 1

Metall	Abmessungen	Herstellungsart	Lieferfirma
Chrom . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 95 \times 75 \text{ mm}^2 \\ 4 \text{ mm stark} \end{array} \right.$	elektrolytisch niedergeschlagen	Siemens & Halske, Wernerwerk F <sup>1)</sup>
Vanadium . .	$\left\{ \begin{array}{l} 26 \times 39 \text{ mm}^2 \\ 0,25 \text{ mm stark} \end{array} \right.$	pulverisiert und gepreßt	Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin
Eisen . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 60 \times 50 \text{ mm}^2 \\ 0,5 \text{ mm stark} \end{array} \right.$	Elektrolyteisen, vakuumgeschmolzen	Heraeus Vakuum- schmelze, Hanau <sup>1)</sup>

Die Herstellung einer brauchbaren Vanadiumfläche stieß auf Schwierigkeiten, da sie weder elektrolytisch, noch auf dem Wege der Verdampfung oder Kathodenzerstäubung zu erzielen war. Die einstweilen einzig mögliche Lösung wurde gefunden, indem das metallische Vanadium sorgfältig pulverisiert auf ein Stück Silberblech aufgetragen und unter einem Druck von  $4 \text{ t/cm}^2$  auf dieses aufgepreßt wurde.

§ 12. Da nicht die gesamte Fläche des Sekundärstrahlers zur Fluoreszenz angeregt wurde, sondern nur der durch den Querschnitt des monochromatischen Primärstrahlenbündels erfaßte Teil, mußte die „strahlende Fläche“  $f$  (vgl. § 5) möglichst genau bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden die Metalle durch einen Röntgenfilm ersetzt, der durch das auftreffende Primärbündel geschwärzt wurde.

1) Das Chromstück von größter Reinheit wurde im Laboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G. Berlin auf einer Metallkathode niedergeschlagen und dann von dieser abgelöst, es hatte eine glatte Fläche, die sich nachpolieren ließ. — Die Heraeus-Vakuumschmelze in Hanau stellte das Elektrolyteisen kostenlos zur Verfügung. Beiden Firmen sei an dieser Stelle bestens gedankt.

Die so erhaltenen Schwärzungen von geringer Intensität wurden in der Längs- und Querrichtung ausphotometriert und die zugehörigen Kurven alsdann planimetriert. Die Photometerkurve einer solchen Schwärzung in der Längs- und Querrichtung zeigt Fig. 5. Auf der Abszissenachse ist mit „2R“ der Durchmesser der Kreisfläche auf

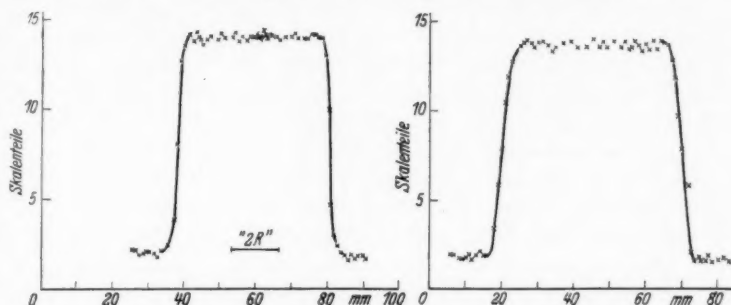


Fig. 5. Photometerkurve der Schwärzungsfläche des Primärbündels in Längs- und Querrichtung

dem Strahler bezeichnet, die durch das Blendensystem  $B_I$   $B_{II}$  hindurch Beiträge an Quanten liefert.

Aus vier zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Schwärzungen ergab sich aus der Photometrierung und Planimetrierung der Wert

$$f = 21,4 \text{ mm}^2 \pm 2\%.$$

#### d) Die Zählroheinrichtung

§ 13. Der zur Messung kommende Bruchteil der Fluoreszenzstrahlung trat durch die Blenden  $B_I$  und  $B_{II}$  in das Geiger-Müllersche Zählrohr. Es bestand aus einem 6,0 cm langen Messingrohr von 1 mm Wandstärke und 23 mm innerem Durchmesser, das an den Enden mit zwei Bernsteinstopfen verschlossen war, die 5 mm weit in das Rohr hineinragten. Diese Stopfen hatten 8,0 mm weite Bohrungen, die mit Cellophanfolien von 0,02 mm Dicke verschlossen waren. Der Zähldraht war axial ausgespannt und bestand aus 0,2 mm starkem geglähten Stahldraht. Das Zählrohr wurde unter sorgfältiger Trocknung mit Phosphorpentoxid bei Atmosphärendruck betrieben. Die Röntgenstrahlen traten durch die eine Bohrung ein, durchliefen die Luftstrecke von 50 mm und traten durch die andere Bohrung wieder aus. Bei den gewählten Zählrohrdimensionen war es sicher, daß jede erzeugte  $h\nu$ -Bahn die Wand nicht vorzeitig erreichte. Zum Schutz gegen äußere Störungen befand sich das Zählrohr in einem geerdeten Bleigehäuse von 1 mm Wandstärke.



Da das Zählrohr bei Atmosphärendruck betrieben wurde, war dafür eine relativ hohe negative Betriebsspannung von ungefähr 5400 Volt gegen Erde erforderlich. In einem Bereich von  $\pm 50$  Volt gegenüber der Zählspannung war die Ausschlagszahl innerhalb der statistischen Fehlergrenze konstant. Die erforderliche Spannung wurde von einem Hochspannungsaggregat in Greinacherschaltung geliefert, das die Wechselfspannung auf die gewünschte Höhe transformierte und mit einem Glühkathodenrohr gleichrichtete. Parallel zum Zählrohr lag zur Glättung ein Kondensator von  $1 \mu\text{F}$ . Obgleich die Messungen nachts vorgenommen wurden, waren die Schwankungen des Wechselstromnetzes trotz eingeschalteter Eisenwassertstofflampe noch so groß, daß keine ausreichende Konstanz der Hochspannung erzielt werden konnte. Aus diesem Grunde mußte die Anlage mit Wechselstrom aus einem Ankerumformer betrieben werden, der an der Akkumulatorenbatterie des Instituts lag. Die Zählspannung wurde auch dann noch mit einem statischen Voltmeter kontrolliert, Schwankungen wurden jedoch nach kurzer Anlaufzeit nicht mehr beobachtet.

Die vom Zählrohr gezählten Impulse wurden über einen kleinen Kondensator einem Dreiröhrenwiderstandsverstärker zugeführt. Im Anodenkreis der Kraftverstärker-Endröhre lag ein mechanisches Registrierwerk mit Ruhestrommagnet, über dessen Zuverlässigkeit Neufeld und Voss<sup>1)</sup> berichtet haben, es vermochte  $\frac{1}{100}$  Sek. noch sicher zu trennen.

§ 14. Bei dem hier benutzten Verfahren sind die unübersichtlichen Wandwirkungen, die bei der sonst üblichen Verwendungsweise des Zählrohrs für Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen die entscheidende Rolle spielen, völlig vermieden. Der Röntgenstrahl trifft innerhalb der Meßstrecke nur auf Gasmoleküle, auch die von ihm ausgelösten Photoelektronen verlaufen völlig im Gasvolumen. Nach den Messungen von Loeck<sup>2)</sup> beträgt die „effektive Zählstrecke“ 2,8 cm, der aus der einfallenden Strahlung absorbierte Anteil ist daher nur gering, je nach der zur Messung kommenden Strahlung hielt er sich zwischen 6 und 12 % (Tab. 3). Wegen des endlichen Auflösungsvermögens des Registrierwerkes mußte die Anzahl der gezählten Impulse korrigiert werden. Die Korrektur ergab sich nach den von Volz<sup>3)</sup> aufgestellten Korrekturtafeln kleiner als 0,5 %. Von den gemessenen Werten mußte die Anzahl der natürlichen Impulse abgezogen werden. Der aus mehr als 10000 gezählten Impulsen

1) H. Neufeld u. W. Voss, Phys. Ztschr. **32**. S. 453. 1931.

2) V. Loeck, a. a. O.

3) H. Volz, Ztschr. f. Phys. **93**. S. 539. 1935.

bestimmte Mittelwert betrug  $22,2_6 \pm 1^0_0$  pro Minute. Die in dieser Hinsicht korrigierten Werte  $q_z$  für die Fluoreszenzquanten sind in Tab. 3 aufgeführt.

## II. Die Meßergebnisse und deren Auswertung

§ 15. Der Gang der Messungen wurde bereits im § 3 angegeben. Für die Anwendung der in den §§ 4—6 durchgeführten allgemeinen Rechnungen waren die in Tab. 2 zusammengestellten Konstanten erforderlich.

Tabelle 2

	Vanadium	Chrom	Eisen
K-Absorptionskante . . . . .	2261,9 XE	2066,1 XE	1739,3 XE
K-Absorptionssprung . . . . .	8,7	8,6	8,4
Mittlere Wellenlänge $\bar{\lambda}$ der Fluoreszenzstrahlung . . . . .	2473,7 XE	2262,0 XE	1913,5 XE
Abs.-Koeff. $\tau_L/q_L$ der Fluoreszenzstrahlung in Luft . . . . .	40,0	30,6	18,5
desgl. in Cellophan $\tau_C/q_C$ . . . . .	32,3 <sub>9</sub>	24,7 <sub>7</sub>	14,9 <sub>9</sub>
desgl. im Strahler selbst $\tau_S/q_S$ . . . . .	95,5 <sub>3</sub>	87,3 <sub>3</sub>	70,7 <sub>0</sub>
Abs.-Koeff. $\tau_P/q_S$ der Primärstrahlung im Strahler . . . . .	226,0	258,1 <sub>0</sub>	323,1 <sub>2</sub>

Mittlere Wellenlänge  $\bar{\lambda}$  der erregenden Strahlung CuK $\alpha$ : 1538,7 XE.

$$\text{Abs.-Koeff. für Luft: } \frac{\tau_{CuL}}{q_L} = 9,6_3.$$

Die mittleren Wellenlängen lassen sich aus der Formel

$$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_{\alpha_1 \alpha_2} \frac{J_{\alpha_1 \alpha_2}}{J_{\beta_1 \beta_2}} + \bar{\lambda}_{\beta_1 \beta_2}}{\frac{J_{\alpha_1 \alpha_2}}{J_{\beta_1 \beta_2}} + 1}$$

berechnen; die Intensitätsverhältnisse der in Frage kommenden Linien sind aus systematischen Untersuchungen von H. Th. Meyer<sup>1)</sup> bekannt.

Für die Bestimmung der K-Absorptionssprünge  $\delta_k$  wurden die Meßergebnisse von Jönsson<sup>2)</sup>, Blackhurst<sup>3)</sup> und Woernle<sup>4)</sup> graphisch interpoliert.

Die Massenabsorptionskoeffizienten für Cellophan wurden mit Hilfe der von Schenck<sup>5)</sup> angegebenen Formel, die für die Ab-

1) H. Th. Meyer, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. VII, 2. S. 108. 1929.

2) Edvin Jönsson, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption, Dissertation Upsala 1928.

3) J. Blackhurst, Phil. Mag. 7. S. 353. 1929.

4) B. Woernle, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 475. 1930.

5) H. Schenck, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 146. 1933.

sorption der Primär- und Fluoreszenzstrahlung im Material des Strahlers wurden nach den Formeln von E. Jönsson<sup>1)</sup> berechnet.

Zur Berechnung der Anzahl der Primärquanten, die auf die Fluoreszenzstrahler auffallen, wurde der nach Messungen von Gerbes<sup>2)</sup> korrigierte Wert von Eisl<sup>3)</sup>  $\varepsilon = 33,0$  Volt pro Ionenpaar verwandt.

§ 16. Wir führen nun die gesamte Berechnungsweise für die in der Tab. 3 aufgeführten Werte  $u_s$  an einem Beispiel durch.

a) Berechnung eines Einzelwertes  $N_k$

Für die eingestrahelte Dosis wurden in einer Einzelmessung an Vanadium beobachtet:

$t = 9,7$ sec Anzahl der Quanten $N_s$ . . . . .	7,00
für $t = 9,7$ sec ist die Höhenstrahlkorrektur . . . . .	- 3,61
Korrektur für das endliche Auflösungsvermögen des Zählwerkes . . . . .	+ 0,02
Die Anzahl der im Zählrohr gezählten <i>Fluoreszenzquanten</i> ergibt sich damit zu . . . . .	$N_k = 3,41$
Der Mittelwert von 500 in dieser Art ausgewerteten Einzelmessungen ergab . . . . .	$q_s = 3,40 \pm 1,7 \%$

b) Berechnung der Anzahl  $Q_s$  der Quanten, die der im Zählrohr gezählten Anzahl  $q_s$  entspricht, wenn die Absorptions- und Zählrohrergiebigkeitsverhältnisse berücksichtigt werden

Das Zählrohr zählt nur 97% der absorbierten Quanten, die 100%ige Anzahl ist dann gegeben durch:

$$\frac{q_s}{J_{100}} = \frac{97}{100}; \quad \frac{J_{100}}{97} = \frac{3,40}{97} = 3,51.$$

Aus den in Tab. 2, S. 525 angegebenen Absorptionskoeffizienten ergibt sich, daß in der effektiven Zählstrecke von 2,8 cm Länge nur 12,6% der in das Zählrohr einfallenden Strahlung absorbiert wird. Die Anzahl der tatsächlich in das Zählrohr einfallenden Quanten heiße  $J_{\text{korr.}}$ . Es gilt dann:

$$\frac{J_{\text{korr.}}}{3,51} = \frac{100}{12,6}; \quad \frac{J_{\text{korr.}}}{3,51} = \frac{3,51 \cdot 100}{12,6} = 27,8.$$

Der Luftweg, den die Strahlung bis zum Beginn der Zählstrecke zu durchlaufen hat, setzt sich aus folgenden Teilstrecken zusammen:

Vom Strahler bis zur Blendenöffnung $B_{II}$ . . . . .	26,0 mm
Von der Blende bis zur Cellophanfolie . . . . .	4,0 "
Von der Cellophanfolie bis zum Beginn der Zählstrecke . . . . .	16,0 "
	<hr/> 46,0 mm

Auf dieser Strecke werden 19,9% der vom Fluoreszenzstrahler ausgehenden Quanten absorbiert, wir erhalten dann:

1) Vgl. Fußnote 2) S. 525.

2) W. Gerbes, Ann. d. Phys. [5] 23. S. 648. 1935.

3) A. Eisl, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 277. 1929.

$$\frac{J_0 - J}{J_0} = \frac{19,9}{100}; \quad J = \frac{80,1}{100} J_0;$$

$$J = 27,8;$$

$$\frac{J_0}{80,1} = \frac{J \cdot 100}{80,1} = \frac{27,8 \cdot 100}{80,1} = 34,7.$$

Für die durchsetzte Cellophanschicht gilt analog:

$$\frac{i_0 - i}{i_0} = \frac{9,4}{100}; \quad i = 34,7; \quad i = \frac{90,6}{100} i_0;$$

$$i_0 = \frac{34,7 \cdot 100}{90,6} = 38,3.$$

Dieser Wert  $i_0$  ist aber gleich  $Q_s$ , nämlich der Anzahl von Quanten, die in das Zählrohr hineingelangt wäre, wenn keinerlei Absorption auf dem Wege bis dahin erfolgt wäre.

#### c) Berechnung

der vom Strahler insgesamt ausgehenden Fluoreszenzquanten

Nach § 5, Gl. (2) ist:

$$Q_s = \frac{4D^2 f Q_0}{\pi R^4},$$

$$Q_s = 38,3,$$

$$D = 26,0 \text{ mm},$$

$$Q_0 = 5,817 \cdot 10^4 \cdot Q_s,$$

$$f = 21,4 \text{ mm}^2,$$

$$Q_s = 2,22_s \cdot 10^6 = F^*,$$

$$R = 0,75 \text{ mm}.$$

#### d) Berechnung

der auf den Strahler auftreffenden Anzahl von *Primärquanten*

Nach § 4 (bzw. § 10) ist:

$$V = 1,31_s \text{ Volt},$$

$$C = 46,7 \cdot 10^{-12} \text{ Farad},$$

$$E = 6,14_s \cdot 10^{-11} \text{ Amp.sec.},$$

$$e = 1,59_1 \cdot 10^{-19} \text{ Amp.sec.}$$

Anzahl der gebildeten Ionenpaare:

$$N = \frac{E}{e} = 3,85_s \cdot 10^8;$$

$$\text{Cu}_{K\alpha} : P = 8,86 \text{ kV};$$

$$s = 33,0 \text{ Volt};$$

$$Z = \frac{P}{s} = 268,5;$$

$$Q = \frac{N}{Z} = 1,33_s \cdot 10^6;$$

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{I_0 - I}{I_0};$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau d};$$

$$d = 80 \text{ mm};$$

$$\tau = 0,0116;$$

$$Q_0 = 15,0_s \cdot 10^6.$$

Nach Durchlaufen eines Luftweges von 150 mm Länge fallen auf den Strahler:

$$Q_p = 12,68 \cdot 10^6 \text{ primäre Quanten.}$$

#### e) Berechnung von $u_k$

Nach den im § 6 gemachten Überlegungen gilt:

$$u_k = \frac{F^*}{P} \left( 1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} \operatorname{tg} \varphi \right) \frac{\delta_k}{\delta_k - 1};$$

$$F^* = 2,22_s \cdot 10^6;$$

$$P = 12,68 \cdot 10^6;$$

$$\varphi = 10^\circ;$$

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{95,5}{226} = 0,423;$$

$$\delta_k = 8,7;$$

$$\operatorname{tg} \varphi = 0,176;$$

$$u_k = 0,17_s \cdot 1,07_4 \cdot 1,13;$$

$$u_k (\text{Vanadium}) = 0,213.$$

Tab. 3 gibt die errechneten Mittelwerte für  $q_z$  aus je 500 Messungen, sowie die Zahlenangaben für die Berechnung von  $u_k$  und schließlich die Zahlenwerte für  $u_k$  selbst.

Die bei dem Wert für Chrom in Klammern angeführten Zahlen sind die Ergebnisse einer Messung mit einem Blendensystem  $B_I B_{II}$  von größerer Öffnung. Die Durchmesser waren in diesem Falle für  $B_I: 2r = 1,00$  mm, für  $B_{II}: 2R = 2,00$  mm. Die Abweichungen der beiden  $u_k$ -Werte voneinander liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 3

	Vanadium	Chrom	Eisen
$q_z$ . . . . .	3,40	3,42 (10,81)	2,82
Statistischer Fehler . . . . .	$\pm 1,7\%$	$\pm 1,8\%$ ( $\pm 1,4\%$ )	$\pm 1,8\%$
Anteil der Absorption im Luftweg vom Strahler bis zum Beginn der Zählstrecke . . . . .	0,199	0,156	0,097
Anteil der Absorption in der Cello- phanfolie . . . . .	0,094	0,073	0,045
Anteil der Absorption in der effek- tiven Zählstrecke . . . . .	0,126	0,098	0,060
Anzahl der vom Strahler ausgehen- den Sekundärquanten . . . . .	$2,22_s \cdot 10^6$	$2,65_s \cdot 10^6$ ( $2,68_0 \cdot 10^6$ )	$3,24_0 \cdot 10^6$
Anzahl der auf den Strahler auf- treffenden Primärquanten . .	$12,6_s \cdot 10^6$	$12,6_s \cdot 10^6$	$12,6_s \cdot 10^6$
" . . . . .	0,17 <sub>6</sub>	0,20 <sub>9</sub> (0,21 <sub>1</sub> )	0,25 <sub>8</sub>
$[u_k]$ . . . . .	0,19 <sub>9</sub>	0,23 <sub>8</sub> (0,23 <sub>9</sub> )	0,29 <sub>0</sub>
$u_k$ . . . . .	0,21 <sub>3</sub>	0,25 <sub>0</sub> (0,25 <sub>2</sub> )	0,30 <sub>1</sub>

§ 17. Fig. 6 bringt einen Vergleich der bisher bekannten Meßergebnisse im Gebiet der Elemente mittlerer Ordnungszahl mit denen des Verfassers.

Die Werte von Haas<sup>1)</sup> Calcium  $u_k = 0,15_0$  und Chrom  $u_k = 0,26_3$  sind mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 15\%$  behaftet, die eigenen Werte für Vanadium  $u_k = 0,21_3$  und für Chrom  $u_k = 0,25_1$  mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 8\%$  bedeuten in diesem Bereich also eine Verbesserung. Der Wert von Eisen wurde von folgenden Autoren bestimmt:

1) M. Haas, a. a. O.

Martin<sup>1)</sup> . . . . .  $u_k = 0,29 \pm 15\%$ ,

Harms<sup>2)</sup> korrigiert durch

A. H. Compton<sup>3)</sup> . . . . .  $u_k = 0,30_5 \pm 8\%$ ,

Arends<sup>4)</sup> . . . . .  $u_k = 0,30_2 \pm 3\%$ ,

Niens . . . . .  $u_k = 0,30_1 \pm 8\%$ .

Harms macht keine Angaben über die Fehlergrenze, der hier angegebene Wert von  $\pm 8\%$  wurde aus den Versuchsdaten als ungefährer Wert geschätzt. Arends nimmt für seine Werte eine Genauigkeit von  $\pm 3\%$  an. Gegen die in seiner Anordnung verwandte Methode sind, allerdings in der Anwendung auf  $L$ -Strahlung, von Schwarz<sup>5)</sup> Einwände erhoben worden, die von Küstner und Arends<sup>6)</sup> bestritten worden sind. Der von Martin für Eisen erhaltene Wert ist mit einem Absorptionssprung  $\delta_k = 10$  berechnet, der von den besten heute vorhandenen Werten um ungefähr  $17\%$  abweicht. Ferner hat Arends gegen die Definition des Strahlenganges und die benutzte Kompensationsmethode Einwände erhoben, die offenbar zutreffen. Die Meßgenauigkeit ist daher wohl geringer einzuschätzen als bei den bisher erwähnten Untersuchungen.

Die hier entwickelte Methode erreicht nach diesem Vergleich dieselbe Meßgenauigkeit — abgesehen von der von Arends erzielten — wie die bisher besten Ausführungen der üblichen Ionisationskammermethoden.

In unseren Zahlenangaben für  $u_k$  haben wir vorausgesetzt, daß der von Loeck<sup>7)</sup> für  $\text{Cu } K_\alpha$  gemessene Wert für die Ergiebigkeit des Zählrohres von  $(97 \pm 6,7)\%$  auch für die weicheren  $K_\alpha$ -Strahlungen von Eisen, Chrom und Vanadium gültig ist. Er bedeutet,

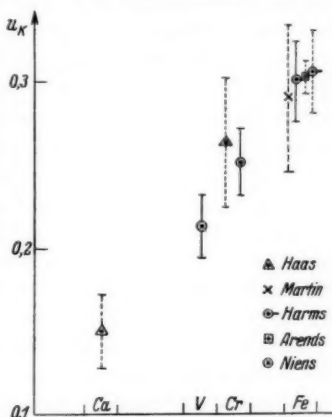


Fig. 6. Fehlergrenzen der  $u_k$ -Werte im Gebiet mittlerer Ordnungszahlen

1) L. H. Martin, a. a. O.

2) M. J. Harms, a. a. O.

3) A. H. Compton, a. a. O.

4) E. Arends, a. a. O.

5) H. Schwarz, Ann. d. Phys. [5] **23**, S. 571. 1935.

6) H. Küstner u. E. Arends, Ann. d. Phys. [5] **25**, S. 385. 1936.

7) V. Loeck, a. a. O.

daß praktisch jedes in der benutzten Gasstrecke lichtelektrisch ausgelöste Elektron gezählt wird. Ein solches Elektron erzeugt, wenn es von  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung stammt, 268 Ionenpaare, wenn es von  $\text{VK}_\alpha$  stammt, nur 165 Ionenpaare. Es war beabsichtigt, unserer Untersuchung eine weitere folgen zu lassen, die prüfen sollte, ob, wie wir nach Analogie mit den Erfahrungen beim Lichtzähler bestimmt erwarten, auch diese verringerte Zahl ausreicht, mit Sicherheit einen Zählvorgang auszulösen. Wie wir durch freundliche persönliche Mitteilung erfahren, ist indes eine Untersuchung mit genau diesem Ziel an anderer Stelle im Gange und bereits so weit fortgeschritten, daß wir von einer eigenen Nachprüfung zunächst absehen. Die uns hier beschäftigende Frage nach der Leistungsfähigkeit des Zählrohres für die Ergiebigkeitsmessungen wird hiervon nicht berührt.

Den wesentlichen Anteil am Gesamtfehler unserer Meßergebnisse hat der Ergiebigkeitsfaktor des Zählrohres, der seinerseits hauptsächlich durch die Festlegung der „effektiven Zählstrecke“ bedingt ist. Wenn es gelingt, und das erscheint durchaus möglich, den Ergiebigkeitsfaktor auf  $\pm 3\%$  genau zu messen, so würde sich der wahrscheinliche Fehler unseres Schlußergebnisses auf  $\pm 5,4\%$  erniedrigen. Allerdings ist die Anwendung des Zählrohres in der hier benutzten Form auf das Gebiet der weichen und mittleren Strahlungen beschränkt. Im Gebiet der harten Strahlungen werden in der Zählstrecke nur noch Bruchteile eines Prozentes absorbiert, die natürlich zur Messung nicht mehr ausreichen. Zu wesentlich längeren Zählrohren kann man nicht übergehen, da dann der Verlauf der zur Messung gelangenden Strahlungen aus geometrischen Gründen nicht mehr auf das Luftvolumen allein beschränkt ist. Es bleibt aber noch der Weg offen, für dieses Gebiet Zählrohre mit Luftfüllungen unter erhöhtem Druck oder solche mit Edelgasfüllungen anzuwenden.

§ 18. Wentzel<sup>1)</sup> hat wellenmechanisch berechnet, daß die Beziehung bestehe:

$$u = \frac{Z^4}{a + Z^4};$$

da diese mit derselben Annäherung wie das Moseleysche Gesetz gelten soll, ersetzt Haas<sup>2)</sup>  $Z$  durch  $(Z - 1)$  und erhält dadurch

$$u = \frac{(Z - 1)^4}{a + (Z - 1)^4},$$

wobei er als Zahlenwert für die Größe  $a$   $0,8 \cdot 10^6$  angibt. In Fig. 7 ist diese Kurve eingezeichnet, außerdem sind die Werte aufgeführt,

1) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 43. S. 524. 1927.

2) M. Haas, a. a. O.



die nach unsern heutigen Anschauungen als zuverlässig anzusehen sind. Zwischen den Elementen mit den Ordnungszahlen von 20 bis 35 ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der Kurve und den beobachteten Werten. Oberhalb dieses Bereiches ist eine starke Abweichung der gemessenen Werte von den sich aus der theoretischen Kurve ergebenden bemerkenswert. Besonders

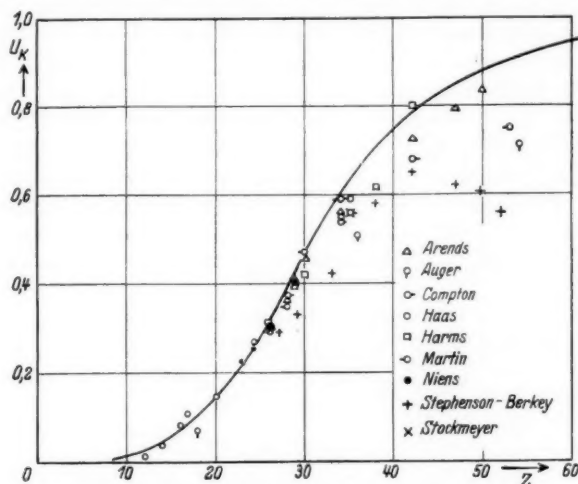


Fig. 7. Ergiebigkeit  $u_k$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

trifft dies für die von Stephenson<sup>1)</sup>, Berkey<sup>2)</sup> und Compton<sup>3)</sup> gemessenen Punkte zu, bei denen die ersteren ein Maximum des  $u_k$ -Wertes bei Molybdän ( $Z = 42$ ) und Abnahme der  $u_k$ -Größen bei höheren Ordnungszahlen fanden. Dagegen findet Arends<sup>4)</sup> einen durchaus regelmäßigen Anstieg auch oberhalb von Molybdän, aber auch diese bleiben unterhalb der theoretischen Kurve. Irgendwelche systematischen Fehler scheinen bei keinem der Autoren vorzuliegen, zur Klärung der Frage wären weitere Messungen in dem Gebiet der Elemente oberhalb  $N = 40$  wünschenswert. Für Messungen in diesem Bereich war die Apparatur und Methode in der benutzten Form nicht geeignet, weil die Absorption in der effektiven Zählstrecke bei der benutzten Luftfüllung nur noch Bruchteile eines Prozentes ausmacht.

1) R. J. Stephenson, Phys. Rev. 46, 2. S. 73. 1934.

2) D. K. Berkey, a. a. O.

3) A. H. Compton, a. a. O.

4) E. Arends, a. a. O.

## C. Zusammenfassung

§ 19. 1. Die Anwendung von Ionisationskammern für die Ergiebigkeitsmessungen der Röntgenfluoreszenz verlangt, wie bekannt ist, auf der Sekundärseite aus Empfindlichkeitsgründen ausgedehnte Kammern und damit verwickelte Korrekutionsrechnungen, um die Verschiedenheit der einzelnen Strahlenwege in Rechnung zu setzen.

Da durch Arbeiten von Steenbeck und von Loeck bekannt ist, daß Zählmethoden zur absoluten Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen gebraucht werden können, indem man rein deren Wirkung auf bestimmter Gassstrecke beobachtet, wird geprüft, ob die weit überlegene Empfindlichkeit dieser Methode hier Vorteile bringt, indem sie erlaubt, kleine, einfach zu übersehende Ausschnitte des sekundären Strahlenkegels zu benutzen. Das Ergebnis ist, daß dieselbe Genauigkeit erreicht wurde, wie in den bisher besten Ionisationskammerbeobachtungen und daß die erreichbare schärfere Ausmessung der effektiven Zählstrecke ungefähr die doppelte Genauigkeit verspricht.

2. Unter der Voraussetzung, daß die Ergiebigkeit des Zählrohres für alle hier benutzten Strahlungen die gleiche ist, ergibt sich für

Vanadium	$u_k = 0,21_3 \pm 0,01_7$
Chrom	$u_k = 0,25_1 \pm 0,02_0$
Eisen	$u_k = 0,30_1 \pm 0,02_4$

Die Werte schließen sich gut an die Reihe der bisher gemessenen Werte an, die Übereinstimmung mit der von Wentzel angegebenen Theorie ist für den untersuchten Bereich befriedigend.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Kossel durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Kossel bin ich für die Bereitstellung der Mittel und für sein reges Interesse zu Dank verpflichtet. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Berlin sowie der Helmholtz-Gesellschaft zur Förderung der Physikalisch-technischen Forschung in Düsseldorf für einen Teil der Apparate, die sie zur Verfügung stellten.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule. September 1935.

(Eingegangen 16. März 1936)

**Messungen  
am vollständigen Reflexsystem eines Kristallgitters  
Von W. Kossel**

(Mit 14 Figuren)

1. Um die von Gitterquellen aus erzeugten Interferenzerscheinungen<sup>1)</sup> vollständig kennenzulernen, ist der erste Schritt eine Näherung, die an das Gewohnte anknüpft. Die von den einzelnen angeregten Gitterpunkten ausgehenden Kugelwellen müssen in ausreichendem Abstand von der Einzelquelle als ebene Wellen behandelt werden können. In welchem Maß kommt das zustande? Man vergleicht mit den Erscheinungen, die sich beim Eintreten ebener Wellen in den Kristall einstellen würden, wendet also zunächst einmal die elementare Braggsche Vorstellung von der Reflexion an Netzebenen an. Wie früher gezeigt wurde (II), entsprechen die zunächst ins Auge fallenden Züge der Erscheinungen dieser einfachen Vorstellung. Man erhält Reflexe in der Lage und in der Zahl, die danach zu erwarten sind. Diese Züge müssen vollständig durchgearbeitet werden, um mit Sicherheit zu sehen, wo die Abweichungen beginnen.

2. Als erstes war notwendig, vollständig das System der Lagen zur Hand zu haben, in denen die Reflexe nach der elementaren Theorie auftreten müssen. Die Grundbegriffe solcher Aufgaben sind zwar bekannt seit den Anfängen der Röntgenspektroskopie, von den klassischen ersten Spektralaufnahmen mit festem Kristall, von Rutherford und Andrade's Durchstrahlungs-, von Seemanns entsprechenden Reflexionsbildern. In diesen Beobachtungen prägte aber die endliche Entfernung zwischen Quelle und Kristall, die zur Folge hat, daß auch die bei der Bilderzeugung tätigen Kristallbereiche sich über einen endlichen Bezirk des Kristallkörpers ausdehnen,

1) I. W. Kossel, V. Loeck u. H. Voges, Ztschr. f. Phys. **94**. S. 139. 1935. — II. W. Kossel u. H. Voges, Ann. d. Phys. [5] **23**. S. 677. 1935. — III. G. Borrmann, Naturw. **23**. S. 571. 1935. — IV. W. Kossel, Gött. Nachr. Math. Naturw. Kl. **1**. S. 229. 1935. — V. W. Kossel, Ann. d. Phys. [5] **25**. S. 512. 1936. Diese Arbeiten und die in ihnen enthaltenen Figuren sind im folgenden mittels der römischen Ziffern zitiert. (Die Numerierung „II“ ist aus der vorigen Arbeit beibehalten, um nicht zu verwirren. Für Zitate in historischer Folge sei betont, daß die Notiz „III“ einige Tage früher eingesandt ist.)

den Erscheinungen verwickelte Züge auf, die die Einfachheit des zugrunde liegenden Vorganges nicht ganz zur Geltung kommen lassen. Man erhält statt einfacher Kreiskegelschnitte Kurven höheren Grades und die Lage dieser Kurven zueinander verschiebt sich obendrein mit der Entfernung des Films vom Kristall.

Ferner zeigen sich, wenn von außen zugestrahlt wird, in jedem Gebiet, das man aufnimmt, nur diejenigen Reflexe, deren Einfallsrichtungen in dem benutzten Strahlenkegel liegen. Die Öffnung dieses Zustrahlungskegels ist aber immer kleiner als  $2\pi$ . So enthalten Durchstrahlungsaufnahmen (Rutherford-Andrade-Diagramme) den Anteil der Reflexe, der sich im „Lauefall“ befindet, Reflexionsaufnahmen (Seemannsche Weitwinkeldiagramme) den Anteil, der sich im „Braggfall“ befindet.

Gehört hingegen die Quelle dem Kristall selbst an, so sind alle Einfallsrichtungen zugleich gegeben, also die geometrische Bedingung für Vollständigkeit erfüllt. Ferner ist sowohl der Abstand Quelle-Netzebene wie die Ausdehnung des mitarbeitenden Kristallbereichs verschwindend klein gegen den Abstand zum Film, der angeregte Kristallbereich wirkt praktisch wie eine Punktquelle. Sämtliche charakteristischen Richtungen sind also praktisch durch Strahlen von einem einzigen Zentrum aus vertreten: das System der von diesen Richtungen gebildeten Kreiskegel tritt in aller Klarheit zutage. Auf einer den Kristall als Mittelpunkt umschließenden Kugel erhält man ein System von Kreisen, auf ebenen Platten Kreiskegelschnitte und mit der Entfernung der Platte vom Kristall ändert sich allein der Maßstab des Bildes, nicht mehr die Lage seiner Teile zueinander. Die Einfachheit und Vollständigkeit, mit der das System der Interferenzrichtungen bei dieser Anordnung sichtbar wird, war der Anlaß, es in einer vorangegangenen Arbeit (V) für sich zu betrachten. Wir werden auf diese zusammenfassende Darstellung immer wieder zurückgreifen.

3. Nach der ordnenden Übersicht geht das nächste Interesse auf die Frage, mit welcher *Genauigkeit* die Lagen diesem Bild entsprechen. Denn die einfachen Reflexbögen können ja nur von einem Teil des Vorganges herrühren, den Anteilen des Wellenfeldes nämlich, die weit genug von der Quelle entfernt sind, um als ebene Welle behandelt werden zu dürfen. Man wird annehmen, daß die Wirkungen der Streuzentren, die von Teilen des Wellenfeldes angeregt sind, in denen die Wellenfläche noch merklich gewölbt ist, stetig daran anschließen. Von hier aus wird man also am genauen Aufbau der Intensitätsverteilung an den Linien Interesse haben und z. B. auf die seltsamen Intensitätssprünge aufmerksam sein, die der

Untergrund anschließend an manche Linien zeigt<sup>1)</sup> (Fig. 1). Die noch wichtigere Frage der Kohärenz der von einer Atomquelle nach verschiedenen Richtungen ausgehenden Bewegungen führt, wie schon aus elementarer Überlegung<sup>2)</sup> folgt und in der vollständigen Behandlung nach der dynamischen Theorie sich nach Laue in allen Einzelheiten ergibt<sup>3)</sup>, ebenfalls auf das Bestehen einer bestimmten Feinstruktur der Linien.

#### Präzisionsmessung durch Koinzidenzen

4. Diese Aufgabe, die Lage der Linien exakt mit der nach der elementaren Reflexionsvorstellung zu erwartenden zu vergleichen, wird nun wesentlich dadurch erleichtert, daß man in dieser Versuchsanordnung so unmittelbar mit dem vollständigen System der Reflexionsrichtungen selbst zu tun hat. In diesem System gelten nämlich sehr durchsichtige Lagenbeziehungen.

Schon früher wurde eine Art von ihnen besprochen und benutzt: bei Bestehen bestimmter Beziehungen zwischen den Indizes schneiden sich drei oder mehr Kegel in einer Geraden<sup>4)</sup>. Wir gebrauchten solche „Drierschnitte“ bereits zu scharfer Prüfung einer Frage über die Feinstruktur: es zeigte sich, daß eine Linie mit ausgesprochener Helldunkelstruktur von zwei anderen normalen Partnern nicht am Ort des eignen Intensitätsmaximums geschnitten wird, sondern an einer deutlich zum Minimum hin verschobenen Stelle<sup>5)</sup>. Entscheidend ist dabei der gleichzeitige Gebrauch mehrerer Netzebenen: mit Hilfe des „Fadenkreuzes“, das von den Reflexen zweier Netzebenen gebildet wird, orientiert man sich über den Verlauf der Reflexion an einer dritten.

Neben diesen Koinzidenzen, die schon durch eine bestimmte Beziehung zwischen den Indizes der Reflexe festgelegt sind, also unabhängig von der Wellenlänge bestehen, gibt es andere, die nur bei bestimmten Wellenlängen zustande kommen<sup>6)</sup>. Da jeder Reflexkegel einer bestimmten Netzebene mit fallender Wellenlänge seinen



Fig. 1

1) II, § 9a.

2) II, § 10.

3) M. v. Laue, Ann. d. Phys. [5] **23**, S. 705. 1935. M. v. Laue, Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen, fünf Vorträge, Berlin 1935.

4) II, § 7.

5) II, § 9.

6) Im System der Hilfsebenen rühren die Drierschnitte von Kanten her, die drei Ebenen gemeinsam sind, die jetzt zu besprechenden von beliebigen Kanten (Zweierkoinzidenzen) oder Ecken (Dreier- und Viererkoinzidenzen), die gerade von der Wellenlängenkugel erreicht werden.

Öffnungswinkel erweitert, wird er bei ganz bestimmten Wellenlängen mit anderen in Berührung kommen und dann sich mit ihnen durchschneiden. Am durchsichtigsten sind diese Begegnungen, wenn die einander treffenden Reflexe kristallographisch gleichartig sind.

Am flächenzentriert kubischen Gitter z. B. treffen einander mit fallender Wellenlänge zuerst die am ersten aufgetretenen Oktaederreflexe und zwar zuerst zu zweit im Rhombendodekaederpol. Fig. 7 oder die erste Vertikalreihe von Fig. 10 der vorigen Arbeit (V) zeigen ein Stadium kurz vor dieser Berührung ( $\frac{\lambda}{a} = 1$ ). Am Schnitt Fig. V, 5 liest man ab, daß die beiden Oktaederhilfsebenen (111) und ( $11\bar{1}$ ) einander in einem Abstände vom Mittelpunkt treffen, der

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2}{3} \sqrt{2} = 0,94 \dots$$

entspricht. Bei noch kleinerer Wellenlänge treffen sie einander zu viert im Würfelpol (im Schnitt Fig. V, 6 oben), nämlich bei

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2}{3} = 0,66 \dots$$

Schon vorher sind die Würfelreflexe aufgetreten und haben einander ein erstes Mal im Rhombendodekaederpol berührt bei

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,70 \dots$$

(zweite Vertikalreihe von Fig. V, 10).

So ergibt sich eine Skala ausgezeichneter Zahlenwerte, die um so dichter wird, je mehr mit fallender Wellenlänge die Mannigfaltigkeit der im Gitter möglichen Reflexe und ihrer Durchkreuzungen ansteigt. Die folgende Tafel enthält die Koinzidenzen gleichwertiger Reflexe vollständig bis herab zu  $= 0,5000$ . Die Aufgabe,  $\lambda/a$  zu messen, nimmt also die Form an, es an die ihm am nächsten stehenden Werte dieser Skala anzuschließen.

Wie schon an den eben angeführten Beispielen sichtbar wurde, sind die Koinzidenzrichtungen kristallographisch gleichwertiger Reflexe immer kristallographisch ausgezeichnet, sie führen zu Polen einfacher Flächen. In der Tafel sind diese als „Bezugspole“ notiert. Sie bilden den natürlichen Anhaltspunkt für die Messung und Rechnung an den Fällen, die sich einer Koinzidenz nähern.

Nähern sich z. B. auf der Aufnahme zwei gleichwertige Bögen, wie in Fig. 2 oben angegeben ist, so sind die Punkte ihrer größten Annäherung von zwei Strahlen gezeichnet worden, die (Figur unten, Einfallsebene) unter engem Winkel, der  $2\Delta\varphi$  heißen möge, den Kristall verließen.  $v_1 v_2$  sind die Normalen der beteiligten Ebenen  $N_1 N_2$ ,  $E_1 E_2$  sind

Tabelle 1  
Koinzidenzen am flächenzentriert-kubischen Gitter

Reflex	Treffpunkt (Bezugspol)	Zähligkeit	$\lambda/a$
{111}	{110}	2	$\frac{2}{3}\sqrt{2} = 0,9428089$
{200}	{110}	2	$\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,7071068$
{111}	{100}	4	$\frac{2}{3} = 0,6666666$
{220}	{211}	2	$\frac{\sqrt{6}}{4} = 0,6123725$
(111) mit ( $\bar{2}\bar{2}0$ )	( $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$ )	2	$\frac{2}{\sqrt{11}} = 0,6030228$
{200}	{111}	3 }	$\frac{1}{\sqrt{3}} = 0,5773503$
{220}	{111}	3 }	
{311}	{310}	2	$\frac{2}{11}\sqrt{10} = 0,5749596$
{311}	{100}	4 }	$\frac{6}{11} = 0,5454545$
{311}	{221}	2 }	
{311}	{111}	3	$\frac{10}{11\sqrt{3}} = 0,5248639$
{311}	{220}	$2 \times 2$	$\frac{4}{11}\sqrt{2} = 0,5142595$
{220}	{200}	4	$\frac{1}{2} = 0,5000000$

die Einfallsrichtungen. Die Einfalls- und Reflexionswinkel (hier nach dem Gebrauch der Optik gegen das Lot gerechnet) sind  $\varphi$ . Zwischen den beiden Netzebenen besteht der Winkel  $\psi_{12}$ . Man liest ab

$$2\varphi = \psi_{12} - 2\Delta\varphi,$$

wo  $2\Delta\varphi$  der kleine Winkel ist, der an der Koinzidenz fehlt. Augenscheinlich kann man statt dessen auch die Winkel gegen den Bezugspol benutzen. Die Abweichung des einzelnen zum Kurvenscheitel führenden Strahls gegen die Polrichtung ist  $\Delta\varphi$ . Der Winkel zwischen Netzebenen Normale und Polrichtung heiße  $\psi_P$ , so gilt

$$\varphi = \psi_P - \Delta\varphi.$$

Diese Beziehung hat den Vorzug größerer Allgemeinheit. Denn der eben betrachtete Fall einer Zweierberührung, den wir wegen

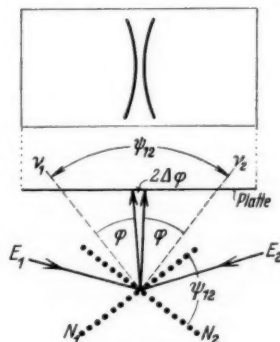


Fig. 2



der einfachen Darstellbarkeit des Strahlenverlaufs in einer Ebene (der gemeinsamen Einfallsebene an den zwei Netzebenen) voranstellen, erschöpft nicht die vorhandenen Möglichkeiten. Dreierkoinzidenzen spielen praktisch eine große Rolle. Die drei einander am nächsten kommenden Strahlen liegen nicht in einer Ebene. Für jeden aber besteht die zuletzt gewonnene Gleichung, die Beziehung auf den Pol der Koinzidenz.

5. Der Grundgedanke wird vielleicht noch etwas deutlicher, wenn man ihn noch einmal in anderer Form ausspricht. Während man sonst gewohnt ist, bei einer Wellenlängenmessung ein beugendes

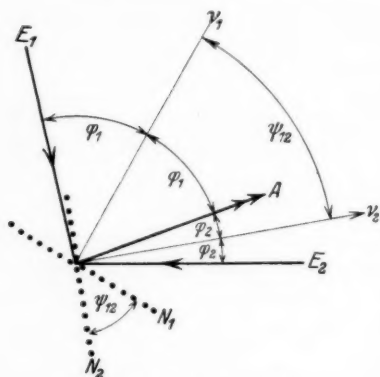


Fig. 3.  $\varphi_1 + \varphi_2 = \psi_{12}$

System zu benutzen und die auftretenden Beugungswinkel, die um der Genauigkeit willen groß sein sollen, unmittelbar, etwa an der Kreisteilung eines Spektrometers, zu beobachten, hat man im Kristall gleichzeitig mehrere beugende Systeme zur Verfügung, deren Lagen gegeneinander außerordentlich exakt, nämlich durch den Kristallbau selbst, festgelegt sind: die verschiedenen Netzebenen. Man spielt nun die gesuchten Beugungswinkel des Lichts gegen diese Winkel

im Kristallgebäude aus. Jede Berührung zwischen den von zwei Ebenen entworfenen Bögen z. B. bedeutet, daß die Summe der Beugungswinkel an diesen beiden Ebenen für diese Wellenlänge gleich dem Winkel zwischen den Ebenen selbst ist. Die Fig. 3 erläutert diesen oben für gleichwertige Ebenen besprochenen Gedanken noch einmal allgemein. Indem man an den Reflexspuren Punkte aussucht, die der Koinzidenz mit anderen möglichst nahe kommen, führt man die Aufgabe, den Beugungswinkel zu messen, darauf zurück, nur noch seine Abweichung von einem im Kristallbau exakt gegebenen Vergleichswinkel ausmessen zu müssen. Man hat eine Kompensationsmethode.

Bei dieser Überlegung bemerkt man, daß man sich beim Fall der Zweierkoinzidenz zwischen gleichartigen Reflexen (Fig. 2) in bestimmten Zügen einer fundamentalen Methode der Präzisionswellenlängenmessung genähert hat, nämlich jener Umkehrung des Siegbahn'schen „Umlegeverfahrens“, die in seinem „Röhrenspektrometer“ ver-

wirklicht und durch seine und Larssons Präzisionsmessungen allgemein bekannt ist. Um dazu überzugehen, hat man nur in Fig. 2  $\psi$  nicht als den natürlichen Winkel zweier Netzebenen im Kristall anzusehen, sondern als den durch Drehen des Kristalls auf dem Spektrometertisch entstandenen Winkel zwischen zwei Lagen derselben Netzebene. Unser Prinzip, die Messung auf kleine Winkel hinauszuspielen, darf sich also auf eine praktisch ausgezeichnet bewährte Vorgängerin berufen.

Wenn wir einerseits die mittels einer Präzisionsteilung auszuführende Messung des großen Winkels  $\psi$  ersparen, indem wir ihn dem Kristall entnehmen, so können wir andererseits die Abweichungen  $\Delta\varphi$  von der Koinzidenz nicht beliebig klein machen, wie es in der Röhrenmethode vermöge der freien Einstellbarkeit von  $\psi$  geschieht, denn wir sind an das durch die inneren Ebenenlagen diktierte natürliche Reflexsystem gebunden. Die Zahl der Schnitte und Begegnungen ist indes, wie die Modelle der vorigen Arbeit zeigen, so groß, daß immer zu empfindlicher Prüfung geeignete Stellen zu finden sind. Man ist ja nicht (wie man etwa in Erinnerung an die gewohnte Beweglichkeit um eine Achse im Spektrometer zunächst denken könnte) an eine bestimmte Zone gebunden, sondern wählt an Hand der Übersicht, deren Gewinnung in der vorigen Arbeit betrachtet wurde, am Umfang des interessierenden Kegels irgendwelche einer Koinzidenz nahen Punkte aus. Tab. 1 gibt am Beispiel (311) einen quantitativen Begriff davon, wie schnell ein noch kleiner, also wellenlängenempfindlicher Kegel an ganz verschiedenen Punkten seines Umfangs eine Reihe von Koinzidenzen mit seinesgleichen erfährt: in dem Wellenlängenbereich von  $\frac{\lambda}{a} = 0,574$  bis zu  $\frac{\lambda}{a} = 0,514$  begegnet (311) seinen Nachbarn gleicher Art auf fünf verschiedene Weisen.

Eine erste Auskunft über Koinzidenzen ergeben schon die Schnitte Figg. V, 5 und 6, die die wichtigsten Bezugspole enthalten. Man wird als erstes nachsehen, welche Hilfsebenen auf der Wellenlängenkugel einander oder einem solchen Pol nahe kommen. Es ist als Vorübung für das Lesen wirklicher Aufnahmen instruktiv, solche Fälle an den Schnitten V, 5 und 6 aufzusuchen und dann an den Modellen V, 10 die zugehörigen Begegnungen der Reflexe selbst anzusehen.

#### Wellenlängenmessung ohne Messung des Plattenabstandes

6. Nach dem Bisherigen wäre nun noch nötig, die Messung des kleinen Abweichungswinkels  $\Delta\varphi$  auszuführen. Man hätte außer dem Abstand der beiden einander nahe liegenden Reflexe auf der Platte

noch den Abstand der Platte vom Kristall zu messen und aus dem Verhältnis der beiden Strecken  $\tan \Delta \varphi$  zu bilden. Es ist indes dem natürlichen Reflexsystem, mit dem wir in unserer Abbildungsweise ja unmittelbar zu tun haben, eigentümlich, daß  $\lambda/a$  gemessen werden kann, ohne den Abstand Kristall-Platte ermitteln zu müssen. Man hat immer *mehrere* Winkel zugleich zur Verfügung, die sich mit  $\lambda/a$  verschieden stark, ja womöglich in entgegengesetztem Sinn ändern. Also ist auch das Verhältnis zweier solcher Winkel eine ohne weiteres angebbare Funktion von  $\lambda/a$ . Zur Ermittlung dieses Verhältnisses ist aber die Kenntnis des Abstands der Platte von der Quelle nicht notwendig.

Fig. 4 deutet an, wie drei gleichartige Reflexbögen (ausgezogen) nahe daran sind, einander im Mittelpunkt zu treffen. Ein anderes

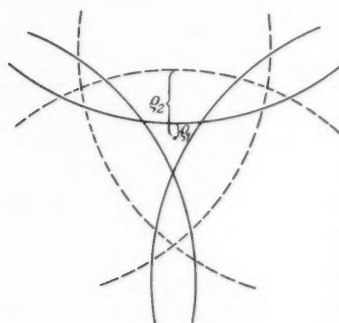


Fig. 4

System (gestrichelt) hat den Treffpunkt bereits überschritten. Mit fallender Wellenlänge wird, da jeder Bogen nach der konvexen Seite vorrückt, das Dreieck der ersten Art kleiner, das zweite größer werden. Die Wellenlänge liegt zwischen zwei ausgezeichneten Werten, den Koinzidenzwerten für diese beiden Arten von Bögen. Augenscheinlich kann man allein aus dem *Verhältnis* der Abmessungen dieser beiden Figuren die Wellenlänge berechnen, ohne die Absolut-

dimensionen der Aufnahme zu benutzen und ohne den Abstand vom Kristall zu wissen, in dem sie aufgenommen ist. War die Platte bei der Aufnahme senkrecht zur Richtung auf den Bezugspol einjustiert, so hat man aus den Abständen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$ , in denen die beiden Arten von Bögen am Bezugspol vorbeigehen, unmittelbar das Verhältnis der Winkelfunktionen:

$$\frac{\tan \Delta \varphi_1}{\tan \Delta \varphi_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2}$$

aus dem  $\lambda/a$  berechenbar ist. Man hat also die Beobachtung zweier in ganz gleicher Weise zu messender Größen, der beiden Längen auf der Platte, an Stelle zweier Beobachtungen mit verschiedenen Mitteln gesetzt — der Messung auf der Platte (Abstand Spektrallinie-Referenzlinie) und der Beobachtung der Lage der Platte selbst (Länge eines Spektrometerarms, Radius einer Filmkammer oder eines Teilkreises). Daß die Gewinnung aller Daten aus der Platte allein

meßtechnisch vorteilhaft ist, ist geläufig von der Relativmessung von Wellenlängen, — Einschaltung der unbekannten zwischen Linien bekannter Wellenlänge. Hier ist die Messung eine absolute, man beobachtet unmittelbar das Verhältnis der Wellenlänge zur Gitterkonstante. Die Möglichkeit dazu beruht wiederum auf der mehrfachen Periodizität des Raumgitters.

Ist umgekehrt die Wellenlänge bekannt, so kann diese Beobachtungsweise als scharfes Prüfmittel dafür dienen, wie nahe die Lage der Bögen, die von Gitterquellen erzeugt sind, dem idealen System kommt, das man elementar für ebene Wellen, also ferne Quelle, erhält. Hierauf geht unser eigentliches Interesse. Da aber die beiden Aufgaben, Messung der Wellenlänge und Prüfung der Funktion des Gitters, einander völlig äquivalent sind, formulieren wir die nun folgenden ersten Beispiele einer zahlenmäßigen Durchführung in dem ersteren, geläufigeren Sinn.

#### Praktische Beispiele

7. Für den praktischen Fall der Gitterquelleninterferenzen des Kupfers zeigt ein Blick auf die Schnitte und Modelle der vorigen Arbeit (V), daß bereits eine große Zahl von Fällen zur Verfügung steht, in denen lagenempfindliche Reflexe einander nahe kommen.

Man kann z. B. davon Gebrauch machen, daß die *Pyramidenwürfelreflexe* {420} einander im Rhombendodekaederpol nahezu berühren (Schnitt V, 5 rechts oben, Fig. V, 10,  $\frac{k}{a} = 0,4261$ , unterstes Bild, Mitte).

Nach dem Schnitt V, 5 sind die maßgebenden Winkel in Fig. 5 herausgezeichnet.

Man liest mit den darin angegebenen Bezeichnungen ab:

$$\operatorname{tg} \psi_{022} = 1$$

$$\operatorname{tg} \psi_{042} = \frac{1}{2}.$$

Also ist

$$\operatorname{tg} \psi_{042}^{022} = \frac{1}{3}$$

$$\psi_{042}^{022} = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{1}{3} = 18^{\circ} 26' 06''.$$

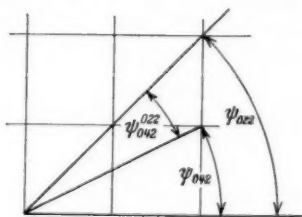


Fig. 5



Fig. 6. Emission der Cu-Einkristallantikathode im Gebiet um den Rhombendodekaederpol.  
Abstand 20 cm. Natürliche Größe

Demnach die Beziehung zwischen  $\lambda/a$  und der beobachteten Winkelgröße:

$$(1) \quad \Delta\varphi_{042} = \psi_{042}^{022} - \arccos \frac{\lambda}{a} \cdot \sqrt{5}.$$

Fig. 6 zeigt eine Aufnahme von Cu in 20 cm Abstand. Die bisher theoretisch betrachteten Bögen erscheinen rechts und links

des Rhombendodekaederpols, der in dem hier wiedergegebenen Ausschnitt in der Mitte liegt. Die Aufnahme zeigt in natürlicher Größe in der Mitte die zu messenden Strecken und rechts und links die an Einzelheiten reiche Gegend am Pyramidenwürfelpol<sup>1)</sup>.

Die horizontale Mittellinie ist durch Schnitte rechts und links scharf festgelegt. Man liest auf ihr als Abstand der Scheitel der starken  $\alpha$ -Komponente des (420)-Dubletts ab:

$$2 \varrho_{420} = (5,5 \pm 0,1) \text{ mm.}$$

Demnach folgt mit dem Abstand

$$D = (200 \pm 2) \text{ mm}$$

der Platte von der Quelle

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \Delta \varphi_{420} &= \frac{\varrho_{420}}{D} = \frac{2,75}{200} \pm 3\% \\ &= 0,0137_5 \pm 3\% \\ \Delta \varphi_{420} &= 47,4' \pm 1,5'. \end{aligned}$$

Zum raschen Interpolieren bei verschiedenen Werten von  $\Delta \varphi$ , wie sie durch Ableseunsicherheit und bei Temperaturänderungen des Gitters in Frage kommen, hat man am besten eine graphische Darstellung zur Verfügung. Für die Umgebung des beobachteten Winkels berechnet man aus Gl. (1) (S. 542).

für $\frac{\lambda}{a} = 0,425500$	$\Delta \varphi_{420} = 30' 27''$
0,426000	43' 00''
0,426250	49' 21''
0,426500	55' 43''.

An diesem in Fig. 7 dargestellten Verlauf liest man durch Einsetzen des beobachteten Winkels mit seiner Fehlerspanne ab

$$\frac{\lambda}{a} = 0,42618 \pm 0,00006.$$

Das ist eine Fehlerspanne von  $0,15\%$ . Sie ist ganz bestimmt durch die Genauigkeit der Beobachtung des Restwinkels  $\Delta \varphi$ . Die Fehlerspanne für ihn (hier  $3\%$ ) setzt sich zusammen aus denen der Längen  $\varrho$  ( $2\%$ ) und  $D$  ( $1\%$ ). In der ersteren liegt die eigentliche

1) Für die Betrachtung der Aufnahmen ist nochmals daran zu erinnern, daß die an sich geringen Intensitätsunterschiede innerhalb der Emission der Einkristallantikathode für die Wiedergabe auf photographischem Wege, durch zweimaliges sehr hartes Kopieren, gesteigert worden sind. Daher erscheinen auch zufällige Züge übertrieben; an sich geringfügige Dickenunterschiede innerhalb des Aluminiumfensters z. B. geben Anlaß zu dicken dunklen Wolken auf dem Bild u. dgl. m.

Grenze der gesamten Meßgenauigkeit, bedingt durch die natürliche Linienbreite von einigen Zehnteln Millimeter, die daher rührt, daß die Spektrallinie nicht monochromatisch ist, sondern eine endliche

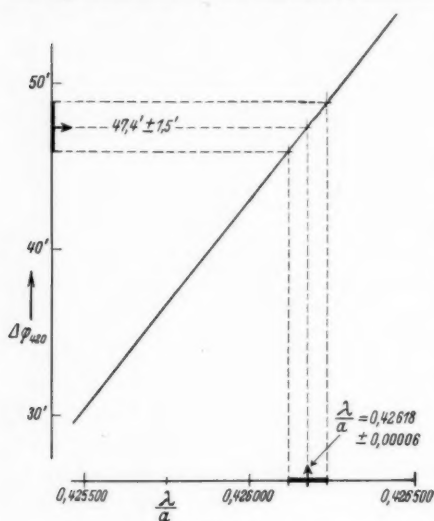


Fig. 7

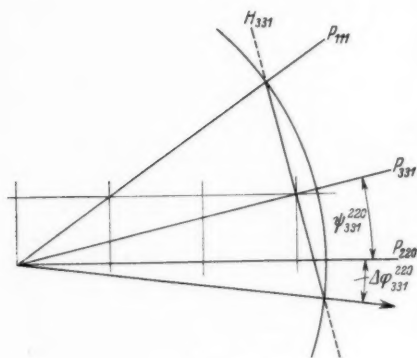


Fig. 8

Bögen {420} die nach innen konkaven {331}, die als breite Dubletts die vertikale Mittellinie durchkreuzen. Der Abstand der  $\alpha$ -Linien ist:

$$2 \varrho_{331} = (60,0 \pm 0,1) \text{ mm.}$$

Spanne von Wellenlängen enthält. Daher ist über das letzte Zehntel Millimeter nur noch mit Mühe zu entscheiden. Es ist eine natürliche, im Gegenstand, nicht in der Methode begründete Grenze erreicht, über die erst mikrophotometrische Beobachtungen der Intensitätsverteilung in der Linie weiterführen können, die im Gange sind. Da  $\frac{1}{10}$  mm 2 % des vorliegenden Winkels entspricht, konnte der zweiten Länge hier ein Fehler von 2 mm zugestanden werden, um zu betonen, wie wenig es bei der Kompensationsmethode auf diesen Hebelarm ankommt.

Schalten wir diese äußere Länge überhaupt aus und entnehmen, wie oben besprochen, alles der Platte, was zur weiteren Steigerung der Genauigkeit, für innere Kontrolle der Plattenstellung u. dgl. der bessere Weg ist, so wählen wir hier als Gegenspieler zu den nach dem Bezugspol konvexen



Damit wird

$$\frac{q_{420}}{q_{331}} = \frac{5,5 \pm 0,1}{60,0 \pm 0,1} = 0,092 \pm 0,002 = \frac{\operatorname{tg} \Delta \varphi_{420}}{\operatorname{tg} \Delta \varphi_{331}}.$$

Der maßgebende Schnitt ist V. 6. Fig. 8 zeigt daraus die beteiligten Winkel. Die Hilfsebene  $H_{331}$  schneidet die Hilfskugel etwas unterhalb des Rhombendodekaederpols. Zwischen dem hierher führenden

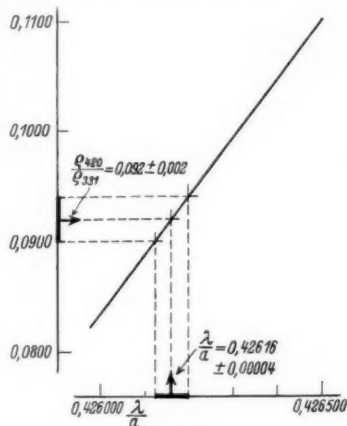


Fig. 9

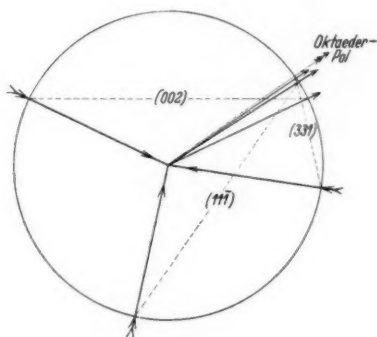


Fig. 10

Strahl und der Richtung  $P_{220}$  zum Pol liegt der beobachtete Differenzwinkel. Er wird:

$$(2) \quad \Delta \varphi_{331}^{220} = \arccos \frac{\sqrt{19}}{2} \cdot \frac{\lambda}{a} - \psi_{331}^{220}$$

$$\text{wo } \psi_{331}^{220} = \arccos \frac{1}{\sqrt{18}} = 13^\circ 15' 46''.$$

In der Tabelle sind für die zu benutzende Spanne der  $\lambda/a$  die Winkel  $\Delta \varphi_{420}$  und  $\Delta \varphi_{331}$  und das Verhältnis ihrer Tangenten angegeben. Fig. 9 zeigt diese Größe als  $F(\lambda/a)$ .

$\frac{\lambda}{a} = 0,426000$	0,426250	0,426500
$\Delta \varphi_{420} = 43' 00''$	49' 21''	55' 43''
$\Delta \varphi_{331} = 8^\circ 32' 37''$	8^\circ 27' 33''	8^\circ 22' 29''
$\operatorname{tg} \Delta \varphi_{420} = \frac{q_{420}}{q_{331}} = 0,0834$	0,0965	0,1100

Die veranschaulichte Ablesung ergibt:

$$\frac{\lambda}{a} = 0,42616 \pm 0,00004.$$

Eine noch engere Annäherung findet sich am Oktaederpol<sup>1)</sup>. Der Schnitt V, 6 zeigt, daß (331) diesem Pol außerordentlich nahe kommt<sup>2)</sup>. Hier folgen einander zudem auf engem Gebiet Reflexe sehr verschiedener Indizierung und Herkunft: von unten nach oben in der Figur aufsteigend, sind es (002), ( $11\bar{1}$ ), (331) und in etwas größerem Abstand darüber (220). In Fig. 10 sind aus diesem Schnitt

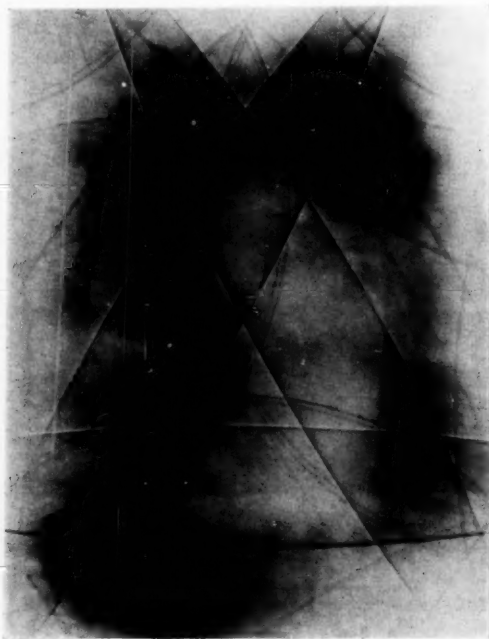


Fig. 11. Emission der Cu-Einkristall-Antikathode im Gebiet um den Oktaederpol. Übersicht. Abstand 20 cm. Auf  $\frac{2}{3}$  verkleinert

für die drei erstgenannten Reflexe die Hilfsebenen (punktirt) herausgezeichnet, vor allem aber die drei nahe am Oktaederpol hervortretenden Strahlen selbst und die zu ihnen gehörenden Einfallsrictungen angegeben (ausgezogen), um die große Verschiedenheit ihrer Herkunft vor Augen zu führen.

Es wurde also das Oktaederpolgebiet beobachtet<sup>1)</sup>. Fig. 11 zeigt ein Bild, das auf einer der Oktaedernetzebene parallel gestellten Platte in 20 cm Entfernung von einem am Würfelpol mit

1) Bereits kurz mitgeteilt in IV.

2) In Fig. 8 wiedergegeben:  $H_{331}$  trifft die Kugel eng neben  $P_{111}$ .

Kathodenstrahlen erregten Kupferkristall aufgenommen ist, auf  $\frac{2}{3}$  verkleinert. Fig. 12 gibt einen Ausschnitt aus einer Aufnahme in 30 cm Abstand in natürlicher Größe. Auf den Modellen der Fig. V, 10 findet sich diese Gegend in der letzten Figur der untersten Reihe ( $\frac{\lambda}{a} = 0,4261$ , Ansicht vom Rhombendodekaederpol) im oberen Drittel in der hier benutzten Stellung, während das oberste Bild der gleichen Vertikalreihe sie in der Mitte, aber in umgekehrter Stellung, zeigt. Die senkrechte Mittellinie des Bildes entspricht der Spur des eben betrachteten Schnittes V, 6. Man findet auf ihr die dort angeführten Reflexe in der genannten Reihenfolge. Während die theoretischen Schemata V, 6 und V, 10 für eine Wellenlänge, für  $K\alpha$ , konstruiert sind, zeigt die Aufnahme jeweils auch noch das zweite Glied des  $\alpha$ -Dubletts und für  $\{111\}$  und  $\{200\}$  auch die  $\beta$ -Linie. So treffen sich z. B. die drei  $\beta$ -Reflexe von  $\{111\}$  praktisch genau im Oktaederpol. Trotz dieser schönen Koinzidenz wäre es natürlich nicht praktisch, sie für eine Präzisionsmessung zu benutzen, da  $\{111\}$  der am wenigsten wellenlängenempfindliche Reflex von allen ist. Die Wellenlängenempfindlichkeit der Lage steigt, wie spektroskopisch geläufig, mit fallendem Ebenenabstand oder steigender Quadratsumme der Indizes. Wenn man eine an das in der vorigen Arbeit dargestellte schrittweise Auftauchen der Reflexe mit fallender Wellenlänge

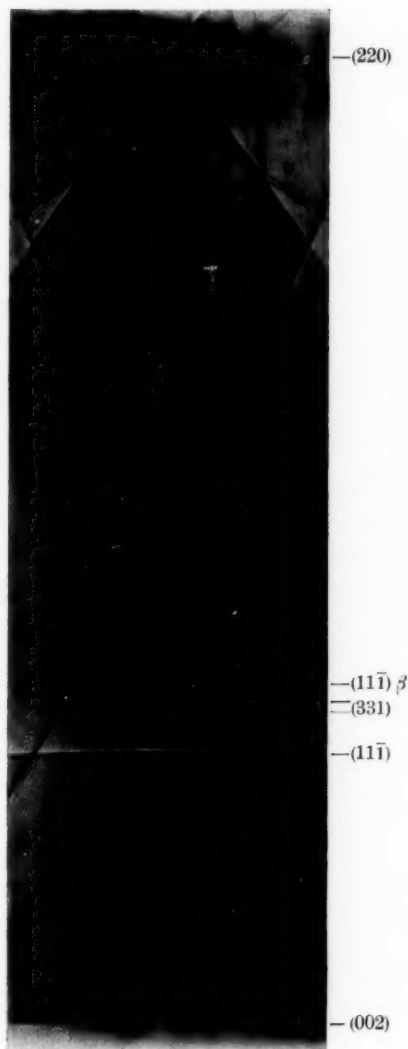


Fig. 12. Engerer Bereich um den Pol. Abstand 30 cm. Natürliche Größe

anknüpfende Ausdruckweise gebrauchen darf, liegt für uns nahe, zu sagen: der Reflex ist um so empfindlicher, je „jünger“ er ist. Je kleiner noch der Kegel, je stärker gekrümmt noch die Spur, desto weiter auseinander liegen die beiden Linien des  $\alpha$ -Dubletts<sup>1)</sup>. Die verschiedenen Dublettbreiten in den einander durchkreuzenden Reflexen der Aufnahmen veranschaulichen unmittelbar deren verschiedene Empfindlichkeit gegen die Wellenlänge. Das Dublett von {111} wird in der Reproduktion noch gerade erkennbar sein — {111} ist der zuerst auftretende Reflex — während {331}, der „jüngste“ Reflex, der das hier aufgenommene Gebiet durchkreuzt, die  $\alpha$ -Linien am weitesten getrennt zeigt. Indem dieser hochempfindliche Reflex der Koinzidenz im Oktaederpol sehr nahe kommt, liefert er ein ausgezeichnetes Beispiel für die Präzisionsmessung einer Wellenlänge durch Kompensation der Beugungs- gegen die Gitterwinkel.

Die Seiten des von den {331}-Bögen gebildeten Dreiecks sind nach innen konvex, es wird also mit fallendem  $\lambda/a$  kleiner. Den Scheitelabstand der Bögen bezeichnen wir mit  $\varrho_{331}$ . Als Gegenspieler verwenden wir die nach innen konkaven Bögen von {220}, bei denen gerade der Scheitel durch einen Dreierschnitt mit zwei Würfelreflexen scharf bezeichnet und der Abstand  $\varrho_{220}$  scharf und bequem ablesbar ist.

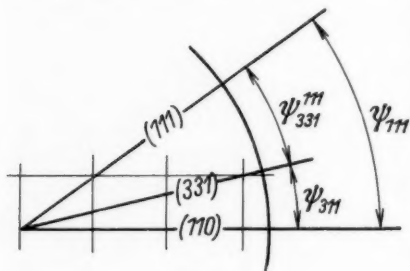


Fig. 13

Die geometrischen Betrachtungen sind wiederum äußerst einfach. Man beginnt mit der Bedingung für Koinzidenz. Fig. 13 zeigt die bei der {331}-Koinzidenz mitspielenden Winkel (dieselbe Ebene wie V, 6 und VI, 8).

Unter Anwendung der dort eingetragenen Bezeichnungen gilt:

$$\sin \psi_{111} = \frac{1}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad \cos \psi_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\sin \psi_{331} = \frac{1}{\sqrt{3^2 + 3^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{19}}; \quad \cos \psi_{331} = \sqrt{\frac{18}{19}}.$$

Also der Differenzwinkel vom Flächenpol zum Koinzidenzpol:

$$\cos \psi_{331}^{111} = \cos (\psi_{111} - \psi_{331}) = \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \frac{18}{19}} + \sqrt{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{19}} = \frac{7}{\sqrt{3 \cdot 19}}.$$

1) Man hat daher gerade für die empfindlichsten Koinzidenzen die Möglichkeit, sie auch durch Zustrahlung von außen zu erhalten. Eine praktische Erprobung ist im Gange.

Koinzidenz erfolgt, wenn der Beugungswinkel diesem gleich, also gemäß unserer (in V eingehend besprochenen) Konstruktion:

$$\frac{\lambda}{2a} \sqrt{3^2 + 3^2 + 1^2} = \sin \vartheta = \cos \psi_{331}^{111}.$$

Damit das kritische  $\lambda/a$ :

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2}{\sqrt{19}} \cdot \cos \psi_{331}^{111} = \frac{2}{\sqrt{19}} \cdot \frac{7}{\sqrt{3} \cdot 19} = \frac{14}{19\sqrt{3}} = 0,4254160.$$

In derselben Zone gilt für eine beliebige Ebene  $h, k, l$  und den Bezugspol  $m, n, o$ :

$$\psi_{hkl}^{mno} = \psi_{mno} - \psi_{hkl}$$

und die Koinzidenzbedingung:

$$\sin \vartheta = \cos \psi_{hkl}^{mno} = \frac{\sqrt{(m^2 + n^2)(h^2 + k^2)} + o l}{\sqrt{(m^2 + n^2 + o^2)(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

Also der kritische Wert:

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \cos \psi_{hkl}^{mno} = 2 \frac{\sqrt{(m^2 + n^2)(h^2 + k^2)} + o l}{\sqrt{(m^2 + n^2 + o^2)(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

woraus mit

$$h, k, l = 3, 3, 1$$

$$m, n, o = 1, 1, 1$$

wiederm

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{14}{19\sqrt{3}}$$

Am allgemeinsten ist der Weg, den Koinzidenzpunkt als Ecke im Fachwerk der Hilfsebenen anzusehen und die Entfernung dieser Ecke vom Ursprung als Funktion der Indizes der Ebenen aufzuschreiben. Die Koinzidenz kommt zustande, wenn die Wellenlängenkugel durch diese Ecke geht. Die Bedingung, daß deren Radius  $R = \frac{2a}{\lambda}$  gleich dem eben betrachteten Zentralabstand der Ecke ist, gibt also den kritischen Wert von  $\lambda/a$ . Man spricht dabei gar nicht erst von den einzelnen Beugungs- und Ebenenwinkeln.

Tabelle 2

$\frac{\lambda}{a} =$	0,425000	0,425500	0,426000	0,426500
$\Delta \varphi_{331} = 0^\circ$	- 8' 17,7"	+ 1' 40,9"	+ 11' 43,8"	+ 21' 51,1"
$\Delta \varphi_{320} = 17^\circ$	47' 28,0"	44' 25,5"	41' 22,8"	38' 20,0"
$\frac{\varphi_i}{\varphi_a} = \frac{\text{tg } \Delta \varphi_{331}}{\text{tg } \Delta \varphi_{320}} =$	- 0,00752	+ 0,00153	+ 0,01070	+ 0,02000
$\Delta \frac{\varphi_i}{\varphi_a} =$	0,00905	0,00917	0,00930	
$\Delta \Delta \frac{\varphi_i}{\varphi_a} =$		0,00012	0,00013	

Wir brauchen nun wiederum in der Nähe der Koinzidenz den Zusammenhang von  $\varrho_{331}/\varrho_{220}$  mit  $\lambda/a$ . Tab. 2 enthält in der ersten Zeile vier Werte, die das in Frage kommende — hier sehr enge — Gebiet der  $\lambda/a$  überspannen, darunter die dafür berechneten Abweichungen  $\Delta\varphi_{331}$  und  $\Delta\varphi_{220}$  der nächsten Punkte der  $\{331\}$ - und

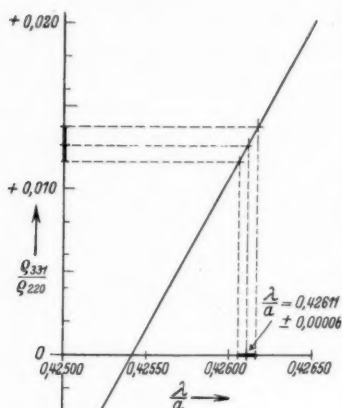


Fig. 14

$\{220\}$ -Bögen vom Pol (111) in Winkelgraden und schließlich das Verhältnis der Tangenten dieser Winkel, das gleich dem Verhältnis  $\varrho_{331}/\varrho_{220}$  auf einer Platte ist, die man dem Oktaederpol gegenübergestellt hat. Die Differenzbildungen der letzten Zeilen zeigen, wie nahe der Gang einem linearen ist. Fig. 14 gibt danach  $\varrho_{331}/\varrho_{220}$  als Funktion von  $\lambda/a$ . Der eben berechnete Koinzidenzpunkt der  $\{331\}$  erscheint hier als Schnittpunkt durch die Abszissenachse.

Die Messung auf der Aufnahme ist zunächst für den gut definierten Scheitel des scharf gezeichneten  $\{220\}$ -Bogens leicht auszuführen. Fig. 12 gibt einen Ausschnitt einer Meßaufnahme in natürlicher Größe, der von den

drei  $\{220\}$ -Scheiteln, die man jeweils zur Verfügung hat und ausmißt, einen oben in der Mitte zeigt. Man erhielt auf der 30 cm-Aufnahme im Mittel

$$\varrho_{220} = 94,9 \pm 0,1 \text{ mm.}$$

Die Grenze, die unsere Meßgenauigkeit erreicht, wird durch den empfindlicheren Reflex,  $\{331\}$ , bestimmt. Man bemerkt, daß diese Reflexe die breitesten von allen sind. Die Ursache dieser Breite sind nicht Ausdehnung des Brennflecks und Orientierungsfehler im benutzten Kristallbereich, denn diese müssen sich in allen Reflexen im gleichen Maß äußern. Ebensovienig ist die Breite des Totalreflexionsbereiches der bestimmende Faktor, denn diese beträgt nach der Theorie hier  $34''$ , im vorliegenden Abstand also nur 0,05 mm und hat von Reflex zu Reflex nur einen geringfügigen Gang. Also bleibt als Ursache nur die natürliche Breite, die daher rührt, daß die Linie nicht ideal monochromatisch ist. Sie tritt naturgemäß an dem Reflex  $\{331\}$ , der von allen der wellenlängenempfindlichste ist,

am stärksten hervor. Die Komponenten des  $\alpha$ -Dubletts, die einen Wellenlängenabstand von 4 XE haben, erscheinen hier in 2,1 mm Abstand. Demnach ist für die Halbwertbreite der stärkeren Linie, die 0,6 XE beträgt, eine Wiedergabe mit 0,3 mm zu erwarten. Der geschwärzte Bereich findet sich zu 0,3—0,5 mm, während die Komponenten der niederen Reflexe, vor allem von {111}, auf den gleichen Bildern eine Schärfe bis zu 0,1 mm herab zeigen.

Stellt man auf das Maximum ein und häuft die Beobachtungen, so erhält man am {331}-Dreieck der starken Komponente die Mittelwerte

der Kantenlänge:  $a = 4,2 \text{ mm}$ , also  $\varrho = 1,21 \text{ mm}$   
 der Höhe:  $h = 3,7 \text{ mm}$ , also  $\varrho = 1,23 \text{ mm}$ .

Setzt man danach

$$\varrho = 1,2 \pm 0,1 \text{ mm}$$

so wird

$$\frac{\varrho_{331}}{\varrho_{220}} = \frac{1,2 \pm 0,1}{94,4 \pm 0,1} = 0,0126 \pm 0,0010$$

und damit aus der Figur 14:

$$\frac{\lambda}{a} = 0,42611 \pm 0,00006.$$

Aus den {420}-Reflexen hatten wir erhalten:

$$\frac{\lambda}{a} = 0,42618 \pm 0,00006.$$

Die beiden stimmen innerhalb der Fehlerbreite überein, die wie wir sahen, von der natürlichen Wellenlängenspanne der Cu  $K\alpha$ -Linie herrührt. Größere Genauigkeit als diese 0,15 Promille kann erst mikrophotometrische Festlegung des Intensitätsmaximums innerhalb der Linie erbringen. In dieser liegt nun das eigentlich interessante Gebiet: die Feinstruktur, die von Reflex zu Reflex verschieden ist und zudem von den Erregungsbedingungen abhängt: die Intensitätsverteilung in und an den Linien kann erheblich verändert sein, wenn man statt mit Kathodenstrahlen mit den etwa 20mal so tief in den Kristall hineingreifenden Röntgenstrahlen erregt. Hierüber werden zunächst die Arbeiten der Herren G. Borrmann und H. Voges berichten.

Wir schließen unsere Überlegungen, die zeigen sollen, wie man die Lagen im Reflexsystem bis zu den Fragen der Feinstruktur verfolgt, mit einem Vergleich des Zahlenergebnisses mit den in den letzten Jahren veröffentlichten Präzisionswerten.

Wie in jeder spektrometrischen Beobachtung ist das unmittelbare Ergebnis das Verhältnis zweier Längen:

$$\frac{\lambda}{a} = 0,42614 \pm 0,00006,$$



aus dem man, wenn eine der beiden aus anderer Quelle bekannt ist, die zweite berechnen kann. Es entspricht unseren Interessen, die auf die Vorgänge im Gitter gehen, daß hier gerade  $\lambda$  sehr gut festgelegt ist, weil Cu  $K\alpha$  altgewohnte Wellenlängennormale ist. Nehmen wir

$$\lambda = 1,537395 \text{ \AA}^1),$$

so folgt für die Gitterkonstante des Cu

$$a = 3,6075 \pm 0,0005 \text{ \AA}.$$

Andere Messungen der letzten Zeiten lauten:

		$a_{\text{Cu}}$ in \AA	
Ageew, Hansen und Sachs <sup>2)</sup>	1930	3,608 <sub>1</sub>	
Barrett und Kaiser <sup>3)</sup>	1931	3,6078 $\pm$ 0,0001	(20°)
Obinata und Wassermann <sup>4)</sup>	1933	3,6079	(20°)
Owen und Yates <sup>5)</sup>	1933	3,6077 <sub>5</sub> $\pm$ 0,0002	(18°)
Zusammenfassend gibt:			
Neuburger <sup>6)</sup>	1933	3,6080 $\pm$ 0,0005	
Ganz neuerdings messen:			
Straumanis und Mellis <sup>7)</sup>	1935	3,6075	

Die Fehlerspanne unsrer Beobachtung von 0,5 XE, die unmittelbar von der natürlichen Linienbreite von 0,6 XE her stammt, entspricht der Änderung der Gitterkonstanten durch Erwärmen um 10°. Nach dem bekannten Ausdehnungsvermögen des Kupfers muß die Gitterkonstante  $a$  bei +130° C um so viel größer geworden sein, daß  $\lambda/a$  die Koinzidenzbedingung (S. 549) erfüllt. Das Dreieck der {331}-Bögen aus den Aufnahmen 11 und 12 muß danach bei dieser Temperatur in einen Punkt zusammengeschrumpft sein. Messungen über diese Erscheinungen sind eingeleitet. Die Empfindlichkeit der Reflexlagen gegen die Temperatur reicht aus, um aus den oben betrachteten Lagen und Fehlerbreiten sagen zu können, daß die Temperatur des an der Interferenz beteiligten Kristallteils, der, wie in II besprochen, mit dem von den Kathodenstrahlen erreichten Teil des Kristalls identisch ist, unter den Bedingungen unserer Versuche die Zimmertemperatur höchstens um 20° überschreitet.

1) Wennerlöf, Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. (A) **22**. Nr. 8. 1930.

2) N. Ageew, M. Hansen u. G. Sachs, Ztschr. f. Phys. **66**. S. 350. 1930.

3) C. S. Barrett u. H. F. Kaiser, Phys. Rev. **37**. S. 1696. 1931.

4) J. Obinata u. G. Wassermann, Naturw. **21**. S. 382. 1933.

5) E. A. Owen u. E. L. Yates, Phil. Mag. **15**. S. 472. 1933.

6) M. C. Neuburger, Ztschr. f. Krist. **86**. S. 404. 1933.

7) M. Straumanis u. V. Mellis, Ztschr. f. Phys. **94**. S. 184. 1935.

### Zusammenfassung

Am vollständigen Reflexsystem eines Kristallgitters, wie es die Interferenzen aus Gitterquellen liefern, kann die Erfüllung der für ebene Wellen geltenden Interferenzbedingungen in besonders scharfer Weise geprüft werden, indem man sich des mehrfach periodischen Charakters des Kristallgitters bedient. Die gleichzeitige Verwendung mehrerer beugender Systeme von exakt gegeneinander festgelegter Stellung, wie sie in den Netzebenen gegeben sind, erlaubt ein Kompensationsverfahren, bei dem der Beugungswinkel des Röntgenlichts auf einen geeigneten Winkel im Kristallgebäude bezogen wird. Die Präzisionsmessung großer Winkel bleibt erspart, indem man sie dem Kristallbau entnimmt.

Die eigentliche Messung betrifft nur einen kleinen Differenzwinkel. Dies Prinzip der Wellenlängenmessung durch Kompensation kann auch auf von außen auf den Kristall gesandte Strahlung angewandt werden.

Die Kombination zweier solcher Fälle ergibt eine absolute Wellenlängenmessung aus Beobachtungen auf der Platte allein, ohne Messung des Abstandes vom Gitter zur Platte.

An Beobachtungen der Emission einer Kupfereinkristall-Antikathode wird zunächst bis zu der Genauigkeitsgrenze von 0,15 Promille vorgegangen, die vom Gegenstand selbst in der endlichen Wellenlängenspanne der Linie gesetzt ist. Man erhält

$$\frac{\lambda}{a} = 0,42614 \pm 0,00006$$

also mit dem bekannten Präzisionswert für  $\text{Cu K}\alpha$

$$\lambda = 1,537395 \text{ \AA E}$$

die Gitterkonstante des Kupfers

$$a = 3,6075 \pm 0,0005 \text{ \AA E.}$$

Die mikrophotometrische Ausmessung der Linienstruktur ist im Gange.

Meinem Mitarbeiter H. Voges danke ich für vielerlei Hilfe. Er hat die hier benutzten und wiedergegebenen Bilder aufgenommen, in denen durch Weiterentwicklung von Apparatur und Aufnahmetechnik, über die er demnächst berichten wird, das Auflösungsvermögen gegenüber unseren älteren Bildern gesteigert ist.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der technischen Hochschule. März 1936.

(Eingegangen 2. April 1936)

**Über die Hörschwelle und Fühlgrenze  
langsamer sinusförmiger Luftdruckschwankungen**

**Von Georg v. Békésy**

(Mit 8 Figuren)

1. Über die Hör- und Berührungsschwelle

Zur Bestimmung der Hörschwelle diente das Thermophon in der früher beschriebenen Schaltung<sup>1)</sup>, die mittels zweier schwebender Wechselströme obertonfreie langsame Luftdruckschwankungen herzustellen erlaubt. Die Thermophonkapsel bestand aus einem kurzen Rohrstück, dessen eines Ende mittels eines Gummiringes und Vaseline luftdicht in den Gehörgang gesteckt wurde, während das andere Ende einen Membranspiegelmanometer trug. Das Thermophon und die Stromzuführungen wurden so leicht wie nur möglich ausgeführt, damit sie die Bewegungen des Kopfes mitmachen können, ohne dabei irgendwelche Druckwirkung auf den Gehörgang auszuüben. Nachdem der Thermophonstrom auf die Hörschwelle eingestellt war, wurde der Kopf in ein Gestell gebracht, das eine Fixation des Kopfes und des Thermophones erlaubte, derart, daß die Schwingungen des Membranspiegels mittels eines reflektierten Lichtstrahles ausgemessen werden konnten. Dazu wurde das Gestell eines sechsschleifigen Siemensschen Oszillographen mit benutzt, bei dem eine Oszillographenschleife durch den Membranspiegel ersetzt wurde.

Meist wurden Gummimembranen verwendet, deren Eigenschwingung und Dämpfung durch photographische Registrierung der Zupf-schwingungen ermittelt wurde, so daß der Frequenzbereich genau bekannt war, für den die statische Eichung der Manometermembran zulässig ist. Die Manometerempfindlichkeit kann leicht so weit gesteigert werden, daß für 50 Hz an der Hörschwelle noch unmittelbar der Schalldruck am Trommelfell gemessen werden kann. Bei höheren Frequenzen wurde der Schalldruck bei einer größeren Lautstärke mit dem Membranmanometer gemessen und die weitere Schalldruckerniedrigung aus dem Thermophonstrom ermittelt.

Zur Kontrolle wurden auch Messungen ausgeführt, bei denen in das Ohr ein möglichst kurzes T-Rohr gesteckt wurde, an dessen einem Ende wiederum die Manometermembran befestigt war, während dem anderen Schenkel über eine akustische Siebkette<sup>1)</sup> die

1) Ann. d. Phys. [5] 25. S. 413. 1936.

Luftdruckschwankungen einer Pumpe zugeführt wurden, deren Größe durch Verstellen der Hubhöhe des Kolbens und Zusammendrücken einer mit Watte gefüllten Gummiröhre zwischen Pumpe und Siebkette eingestellt wurde. Verwendet man bei den beschriebenen Flüssigkeitssiebketten Quecksilber, so bildet sich an dessen Oberfläche nach längerem Stehen meist eine Haut, die bei der Bewegung an der Glaswand haften bleibt und ein kleines Geräusch erzeugt. Man vermeidet dies, wenn man eine kleine Schicht wäßrigen Alkohols auf die Quecksilbersäule gießt.

Die erhaltene Frequenzabhängigkeit der einohrig gemessenen Hörschwelle ist in der untersten Kurve der Fig. 1 dargestellt, wobei die Ordinate den effektiven Schalldruck am Trommelfell angibt. Die Werte

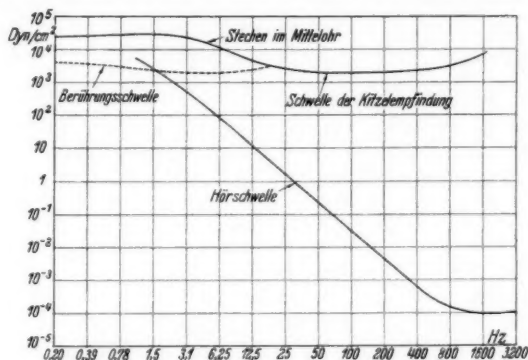


Fig. 1. Die Reizschwelle der im Ohr durch Luftdruckschwankungen auslösbaren verschiedenen Empfindungen

über 100 Hz stammen aus den sich ebenfalls auf den Schalldruck am Trommelfell beziehenden Meßreihen von E. Waetzmann und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> und schließen sich unseren Messungen sehr gut an. Hörschwellenmessungen unterhalb 20 Hz hat G. A. Brecher<sup>2)</sup> mittels einer durch Exzenter angetriebenen Kolbenmembran ausgeführt, wobei mit tiefer werdender Frequenz ein etwas rascheres Ansteigen der Hörschwelle als in der Fig. 1 erhalten wurde.

1) E. Waetzmann, Über die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres, Festschrift der Technischen Hochschule Breslau zur Feier ihres 25jährigen Bestehens, 1910—1935. Fig. 10, S. 478. 1935; W. Geffcken, Ann. d. Phys. [5] 19, S. 829. 1934.

2) G. A. Brecher, Pflügers Arch. 234, S. 380. 1935. Es ist anzunehmen, daß die in der Fig. 3 der Arbeit dargestellte oszillographische Aufnahme des Schalldruckes durch Überlastung des Mikrophons verzerrt wurde und in Wirklichkeit bedeutend weniger Obertöne vorhanden waren.

Für Frequenzen oberhalb 20 Hz hat man in der Nähe der Hörschwelle stets reine Tonempfindungen. Wird die Frequenz der Luftdruckschwankungen jedoch auf 10 Hz erniedrigt, so hat man beim einohrigen Hören an der Reizschwelle den Eindruck, daß durch die Luftdruckschwankungen an Stelle der Hörempfindungen unmittelbar Berührungsempfindungen im Ohre erzeugt werden. Um zu entscheiden, ob diese Berührungsempfindungen von den Drucknerven im Ohre entstehen oder durch die Hörnerven vermittelt werden, bedient man sich zweckmäßig des Richtungshörens. Werden nämlich auf zwei ganz symmetrische Hautstellen des Kopfes, z. B. die Eingangsstellen des Gehörganges, zwei ganz gleichartige Druckreize vollkommen gleichzeitig ausgeübt, so gelingt es nur schwer, diese beiden Reize zu einem einzigen zusammenzufassen, denn man lokalisiert sie auf beiden Ohren getrennt. Die Hörempfindungen jedoch vereinigen sich von selbst zu einem einzigen Eindruck. Läßt man daher im zweiten Ohr die Luftdruckschwankungen von 10 Hz sich allmählich vergrößern, so kann man gut verfolgen, wie die Berührungsempfindung verschwindet, so daß bei Lautstärkengleichheit in beiden Ohren eine reine Hörempfindung in der Mitte des Kopfes entsteht, die ähnlich wie beim Richtungshören durch Lautstärkenungleichheit in beiden Ohren aus der Mitte des Kopfes verschoben werden kann. Es ist hieraus ersichtlich, daß bei den ganz tiefen Frequenzen die Hörempfindungen den Berührungsempfindungen sehr nahe kommen.

Vergrößert man bei Lautstärkengleichheit der beiden Ohren den Luftdruck weiter, so empfindet man bei einer effektiven Druckamplitude von etwa  $2 \text{ g/cm}^2$  neben der Hörempfindung in der Mitte des Kopfes, deutlich in jedem Ohre gesondert, eine Berührungsempfindung, die durch den Schalldruck im anderen Ohre nicht beeinflußt werden kann und eine wirkliche Druckempfindung darstellt. In der Fig. 1 sind diese Schwellenwerte durch die punktierte Kurve dargestellt. Bei Frequenzen unterhalb 1,0 Hz beobachtete man bei einer von Null beginnenden Vergrößerung des Schalldruckes zuerst diese Berührungsschwelle und erst später die Hörempfindung. Doch gelingt es mittels des Richtungshörens die Hörempfindungen von den Berührungsempfindungen zu trennen und die Hörschwelle auch oberhalb der Berührungsschwelle noch etwas zu verfolgen.

Für die Frequenzen unterhalb 10 Hz nimmt die Steilheit der Hörschwellenkurve ab, da bei den Schalldrucken der Größenordnung von  $10 \text{ g/cm}^2$  auch schon im Mittelohr Obertöne entstehen und die Hörschwelle etwas herunterdrücken. Daß die entstehenden Obertöne den Grundton an Lautstärke übertreffen, kann man auch unmittelbar hören.

Die geringe Frequenzabhängigkeit der Berührungsschwelle läßt sich bis 0 Hz verfolgen. Läßt man auf das Ohr einen derart langsam ansteigenden Druck oder Sog wirken, daß etwa 30 Sek. vergehen von dem Beginn der Druckänderung bis zur Wahrnehmung der Empfindung, so erhält man für die Berührungsgrenze im Mittel  $6000 \text{ Dyn/cm}^2$ , was sich der Kurve in der Fig. 1 gut anschließt, wenn man berücksichtigt, daß dort die effektiven Werte aufgetragen sind. Als extreme Werte ergaben sich für den Gleichdruck 500 bzw.  $10000 \text{ Dyn/cm}^2$ .

Die bei einem konstanten Luftdruck entstehende Berührungsempfindung im Ohre gleicht sehr den Empfindungen, die man beim Berühren der Fingerspitze mit einem stumpfen Gegenstand hat. Während jedoch ein konstanter Druckreiz auf der Fingerspitze mit der Zeit sehr rasch verblaßt<sup>1)</sup>, so konnte etwas Ähnliches im Ohre nicht festgestellt werden. Denn wurde der Luftdruck im Gehörgang auf einen solchen konstanten Wert eingestellt, daß eben eine Berührungsempfindung entstand, so blieb diese mehrere Minuten lang erhalten. Auch konnte die Berührungsschwelle dadurch nicht wesentlich geändert werden, daß unmittelbar vor der Beobachtung das Ohr 2 Min. lang einem konstanten Druck von 40 cm Wassersäule ausgesetzt wurde.

Die Hörschwelle der tiefen Frequenzen zeigt beim genaueren Verfolgen den quantenförmigen Charakter der Nervenprozesse. Verändert man nämlich die Frequenz der Luftdruckschwankungen langsam und vollkommen gleichmäßig von 2 bis etwa 50 Hz, so kann man beobachten, daß sich dabei die Lautstärke und die Tonhöhenempfindung nicht stetig, sondern sprunghaft ändert.

Die Unstetigkeit ist am deutlichsten wahrnehmbar in der Nähe von 18 Hz. Kommt man von kleineren Frequenzen, so tritt hier eine ganz plötzliche Lautstärkenenerhöhung ein, die etwa einer Schalldruckverdopplung entspricht. Gleichzeitig scheint auch eine Tonhöhenverdopplung einzutreten, indem die Zahl der unterhalb 18 Hz noch zeitlich gesondert wahrnehmbaren Hörempfindungen sich plötzlich verdoppelt, wodurch die gesamte Hörempfindung zusammenfließt und erst einen tonartigen Charakter erhält<sup>2)</sup>, dessen starke Rauigkeit allerdings nur bei einer weiteren Frequenzsteigerung allmählich abnimmt<sup>3)</sup>. Man bezeichnet daher diese Frequenz zweckmäßig als Verschmelzungsgrenze. Sie ist für alle Sinnesgebiete

1) M. v. Frey, Die Tangorezeptoren des Menschen. *Bethe, Handb. d. Physiol.* Bd. XI, Rezeptionsorgane I. S. 97. 1927.

2) G. A. Brecher, *Pflügers Arch.* **234**, S. 380. 1935.

3) *Ztschr. f. techn. Phys.* **16**, S. 281. Fig. 6. 1935.

ungefähr gleich und besonders für die Lichtempfindungen von der Kinematographie her bekannt. Neben dieser Unstetigkeitsstelle ist noch bei 9 Hz eine besonders gut zu beobachten.

Um die unstetigen Lautstärkenänderungen zu erfassen, wurde für einen Beobachter die Frequenzabhängigkeit der Hörschwelle derart gemessen, daß der Schalldruck im Thermophon sprunghaft um etwa 10% vermindert wurde und die Frequenz, von etwa 2 Hz beginnend, solange ganz langsam und automatisch erhöht, bis eine Hörempfindung entstand. Die zu den verschiedenen

Schalldrucken gehörigen Frequenzschwellen sind in der Fig. 2 dargestellt. Unterhalb 4 Hz und oberhalb 50 Hz konnten die

Unstetigkeiten nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen und reproduziert werden. Für die Messungen ist es zweckmäßig, die Thermophonkapsel mit einer kleinen mit Watte gefüllten Öffnung zu versehen, damit der Schalldruck bei der Frequenzerhöhung möglichst konstant bleibt oder etwas ansteigt, da sonst die

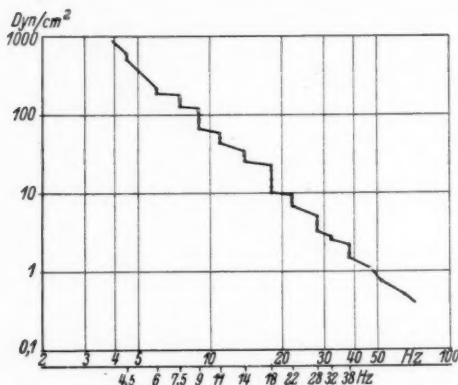


Fig. 2. Die Hörschwelle setzt sich bei den tiefen Frequenzen aus kleinen Treppen zusammen, bei denen sich die Lautstärke und die Tonhöhenempfindung sprunghaft ändert

Treppenform der Hörschwelle nicht aufgenommen werden kann. Doch ist sehr darauf zu achten, daß keine Obertöne entstehen, da oft schon durch kleine fremde Töne und Geräusche die Unstetigkeiten verdeckt werden.

Die Frequenz der Sprungstellen ist meist sehr konstant. So ändert sie sich nicht, wenn der Schalldruck bis zur Berührung- oder Kitzelschwelle erhöht wird. Auch eine Vorermdung des Ohres mit einem kräftigen Ton oder die Einwirkung eines konstanten Luftdruckes bleibt ohne Einfluß. Dagegen treten leicht Zieherscheinungen auf, wenn man von höheren Frequenzen nach den tieferen geht.

Auch bei schwebenden Tönen läßt sich zeigen, daß neben einer Verschmelzungsgrenze bei 18 Hz, wie sie schon von G. A. Brecher ermittelt wurde, auch noch mehrere sprunghafte Änderungen der Rauigkeit vorkommen.



## 2. Über die im Ohre bei großen Schalldrücken entstehenden Kitzlempfindungen

Vergrößert man den Schalldruck im Gehörgang allmählich, so kann man eine gut definierte Grenze feststellen, bei deren Überschreiten im Inneren des Ohres eine Kitzlempfindung entsteht<sup>1)</sup>. Um diese Erscheinung zu untersuchen, diente die Anordnung in der Fig. 3.

Damit unmittelbar der Schalldruck am Trommelfell bestimmt werden kann, wurde ein zur Schallwellenlänge möglichst kurzes T-Rohr luftdicht in den Gehörgang gesteckt, dessen einer Schenkel eine geeichte Manometermembran *M* besaß, während

dem anderen Schenkel die Luftdruckschwankungen eines elektrodynamischen Lautsprechers *L*<sub>1</sub> zugeführt wurden, der für die ganz kleinen Frequenzen durch die früher beschriebene Pumpe mit Siebketten ersetzt wurde. Außer den Luftdruckschwankungen konnte das Ohr auch einem konstanten Über- oder Unterdruck ausgesetzt werden, der ebenfalls mit der Manometermembran gemessen wurde und durch Zusammendrücken der mit Watte gefüllten Gummiröhre *G* verändert werden konnte. Damit die entstehenden Druckdifferenzen nicht plötzlich auf das Ohr wirkten, wurde die Kapillare *K* und das Volumen *V* dazwischengeschaltet.

Die unter normalen Verhältnissen erhaltenen effektiven Schalldrucke am Trommelfell, bei denen eine Kitzlempfindung entsteht, sind für die verschiedenen Frequenzen in der obersten Kurve der Fig. 1 dargestellt. Bei den Frequenzen unterhalb 10 Hz geht das Kitzeln in ein scharf lokalisiertes Stechen über, das meist im Takte des Druckmaximums auftritt und beim Sog oft ausbleibt. Dieses

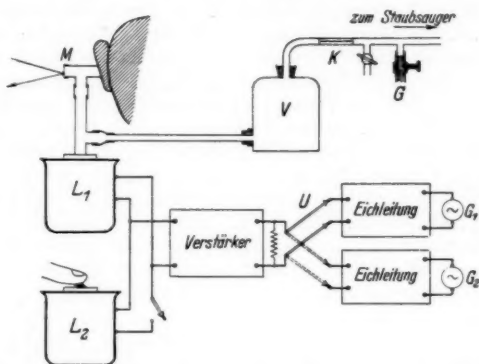


Fig. 3. Anordnung zur Untersuchung der im Ohre durch Schall erzeugbaren verschiedenen Empfindungen

1) H. v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. Vieweg & Sohn, S. 292. 1913; H. Fletcher, Journ. Frankl. Inst. 1923, S. 289; R. R. Riesz, Journ. acoust. Soc. of America 4. S. 211. 1933.

Stechen liegt viel tiefer im Ohre als die Berührungsempfindungen, die bei den kleineren Druckschwankungen entstehen.

Für Frequenzen über 10 Hz beobachtet man neben einem dumpfen gleichförmigen Druck meist ein scharf begrenztes vibrierendes Kitzeln, das die Berührungsempfindung oberhalb etwa 20 Hz verdeckt. In seiner Erscheinungsform ist die Kitzelempfindung von der Frequenz unabhängig, was man dadurch überprüfen kann, daß man in der Fig. 3 die beiden Generatoren  $G_1$  und  $G_2$  z. B. auf 50 und 400 Hz einstellt und mittels der zugehörigen Eichleitungen den Schalldruck eben bis zur Kitzelschwelle erhöht und nun durch Umschalten des Schalters  $U$  die beiden Empfindungen miteinander vergleicht. Die Kitzelempfindung ist vollkommen verschieden von der Vibrationsempfindung, wie man sie z. B. an der Fingerspitze beim Berühren eines durch ein elektrodynamisches System  $L_2$  in Schwingungen versetzten Tastkörper erhält. Mit dem Vibrationssinn kann man die Schwingungen von 50 und 400 Hz sehr gut voneinander trennen, während die Kitzelempfindung über die Frequenz keinen Aufschluß gibt. Bis zu Frequenzen von 1000 Hz sind die Kitzelempfindungen sehr genau reproduzierbar, für höhere Frequenzen jedoch setzt wahrscheinlich wegen der Resonanzerscheinungen im Mittelohr die Gleichmäßigkeit aus.

Vergrößert man den Schalldruck noch weiter, so nehmen die Lautstärke und auch die Stärke des Kitzelns ganz unabhängig voneinander stetig zu. Das Kitzeln geht dann meist in ein Jucken über, das sich auch auf die Ohrmuschel erstreckt und oft nach dem Ausschalten des Tones noch mehrere Minuten andauern kann.

In der Nähe der Reizschwelle beträgt die Ansprechzeit und Nachwirkungszeit der Kitzelempfindung höchstens 2 oder 3 Hundertstelsekunden. Bringt man nämlich einen Ton von 200 Hz mit einem Ton von 210 Hz und gleicher Amplitude zu Schwebungen, so zeigt sich, daß die Kitzelempfindung bei einem konstanten Dauerton bei der gleichen Amplitude eintritt wie die Maximalamplitude der Schwebungen. Wird die Schwebungsfrequenz auf 30 Hz erhöht, so fällt der rhythmische Charakter weg und die Empfindung wird die gleiche wie bei einem konstanten Dauerton.

Zur exakten Bestimmung der Ansprechzeit der Kitzelempfindung wurden bei einem Ton von 200 Hz Tonimpulse von der in der folgenden Tabelle angegebenen Zeitdauer hergestellt und untersucht, auf das Wievielfache der Schalldruck des Tonimpulses gegenüber demjenigen des Dauertones erhöht werden muß, damit der Tonimpuls eben gerade die Kitzelempfindung erzeugt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist bei einer Zeitdauer von 0,02 Sek. bereits kein Unterschied gegenüber einem Dauerton festzustellen.

Sekunden	0,005	0,010	0,015	0,02	0,04
	3,0	1,7	1,1	1,0	1,0

Um zu untersuchen, ob die Kitzelempfindung bei allen Frequenzen immer an dem gleichen Ort entsteht oder ob auch für diese Empfindung mit der Frequenz eine örtliche Trennung, wie beim Hören, erfolgt, wurden gleichzeitig zwei Schalldrücke verschiedener Frequenz einander überlagert und ihr gegenseitiger Einfluß auf die Kitzelschwelle untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß im wesentlichen die Schalldruckamplituden der verschiedenen Frequenzen sich direkt addieren. Überlagert man z. B. einem Ton von 200 Hz einen solchen

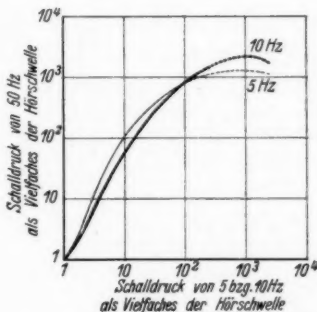
von 50 Hz und gleicher Amplitude, so muß man beim Zusammenwirken der beiden Töne die Amplitude nur halb so groß nehmen als beim Schwellenwert der einzelnen Töne. Da somit die Kitzelempfindung hauptsächlich durch die maximale Druckamplitude bestimmt ist und die Form des Druckanstieges keinen Einfluß hat, so ist verständlich, daß eine Formverzerrung der sinusförmigen Druckschwankungen nur insofern einen Einfluß auf die Schwelle hat, als sich dabei der maximale Wert der Amplitude ändert.

Führt man Monate hindurch Beobachtungen der Kitzelempfindungen aus, so verschwindet diese schließlich und geht in ein Brennen über, ähnlich etwa wie beim raschen Reiben einer Hautstelle. Dieses Brennen ist sehr schmerzhaft, so daß man sofort die Beobachtungen unterbrechen muß, da sonst lang andauernde Mittelohrschmerzen zurückbleiben.

### 3. Die Lautstärke der Luftdruckschwankungen an der Kitzelschwelle

Aus Messungen von B. A. Kingsbury<sup>1)</sup>, H. Fletcher und W. A. Munson<sup>2)</sup> ist bekannt, daß bei den tiefen Tönen die gleiche Schalldruckvervielfachung eine größere Lautstärkenerhöhung ergibt als bei den Tönen mittlerer Frequenz, so daß trotz dem großen Unterschied in der Hörschwelle bei einem Schalldruck von 10 Dyn/cm<sup>2</sup> die Lautstärke der verschiedenen Töne einander schon recht nahe kommt. Da ein Lautstärkenvergleich der Luftdruckschwankungen unterhalb 20 Hz mit dem als Normalton eingeführten Ton von 1000 Hz sehr schwer ist und wegen des übermäßig großen Charakterunterschieds der beiden Schallempfindungen eine zu große Streuung ergibt, so führt man den Lautstärkenvergleich mit einem Ton von 50 Hz aus, dessen Lautstärke bezogen auf den Ton von 1000 Hz bereits bekannt ist.

Fig. 4. Die Lautstärke der langsamen Luftdruckschwankungen beginnt nach Überschreiten der Kitzelschwelle abzufallen, so daß man vor allzu starken tiefen Schalleinwirkungen geschützt ist



In der Fig. 4 stellt die Abszisse den dargebotenen Schalldruck von 5 bzw. 10 Hz als Vielfaches der Hörschwelle dar, während die

1) B. A. Kingsbury, Phys. Rev. 29. S. 588. 1927.

2) H. Fletcher u. W. A. Munson, Journ. acoust. Soc. of America 5. S. 82. 1933.

Ordinate den ebenfalls als Vielfaches der Hörschwelle ausgedrückten Schalldruck von 50 Hz angibt, der die gleiche Lautstärke besitzt. Wie ersichtlich nimmt die Geschwindigkeit des Lautstärkeanstieges auch unterhalb 50 Hz noch weiter zu, so daß man zu der Meinung kommen könnte, daß an dem Schnittpunkt der Hörschwelle mit der Kitzel- und Stechschwelle in der Fig. 1 bereits durch eine ganz kleine Schalldruckänderung der ganze Lautstärkenumfang erhalten werden kann, wozu bei 1000 Hz eine Schalldruckvervielfachung von  $10^7$  notwendig ist. Da jedoch die Kitzelempfindung im Mittelohr entsteht und von der Lautstärkenempfindung ganz unabhängig ist, so stellt die Kitzelschwelle keine Kurve gleicher Lautstärke dar.

Um dies besonders zu untersuchen wurde für verschiedene Frequenzen der Schalldruck auf die Kitzelschwelle eingestellt und

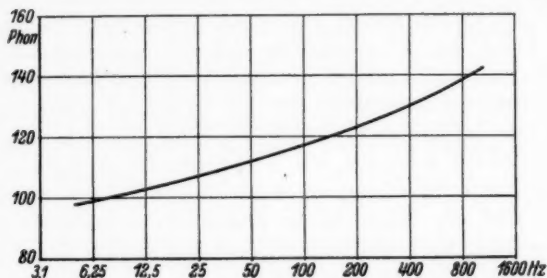


Fig. 5. Lautstärke der verschiedenen Töne an der Kitzelschwelle

die beobachtete Lautstärke mit einem Ton von 1000 Hz verglichen und in der Fig. 5 in Phon<sup>1)</sup>, der Lautstärkeneinheit, dargestellt. Es ergab sich dabei ein stetiger Abfall der Lautstärke mit abnehmender Frequenz. Die Lautstärke der Luftdruckschwankungen unterhalb 20 Hz wurde dabei wiederum indirekt gemessen, indem zunächst ein Vergleich mit einem Ton von 50 Hz erfolgte.

Vergößert man den Schalldruck über der Kitzelschwelle, so nimmt für die Töne über 100 Hz die Lautstärke vollkommen stetig ohne den geringsten Einfluß der Kitzelschwelle weiter zu. Für Töne unterhalb 100 Hz steigt jedoch die Lautstärke bereits vor dem Erreichen der Kitzelschwelle nicht mehr in dem Maße an, wie bei den kleineren Schalldrucken. Oberhalb der Kitzelschwelle ist eben nur noch ein geringer Anstieg der Lautstärke zu verfolgen. Für Luftdruckschwankungen unterhalb 20 Hz beginnt jedoch die Lautstärke oberhalb der

1) E. Meyer, Wien-Harms, Handb. d. experimental. Phys. Bd. XVII. 2. Teil. S. 135. 1934.

Kitzelschwelle abzufallen, was in der Fig. 4 durch den punktierten Teil der Kurven dargestellt ist.

Es ist gut möglich, daß die Erscheinung im Zusammenhang steht mit der von H. Davis<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern beobachteten Sättigung der Hörnervenströme, die eine Lautstärkensättigung nach sich ziehen würde. Leider erstrecken sich die Nervenstrommessungen nur auf einen kleinen Frequenzbereich, aus dem nicht mit Sicherheit gefolgert werden kann, daß bei den tiefen Frequenzen der maximale Wert der Nervenströme kleiner ist als bei den höheren Frequenzen, wo z. B. bei 1000 Hz eine um etwa 50 Phon größere Lautstärke erhalten werden kann als maximal bei 10 Hz.

Doch ist auch zu berücksichtigen, daß, wie die Fig. 1 zeigt, der effektive Wert des Schalldruckes bereits Werte über  $10 \text{ g/cm}^2$  erreicht, so daß sich aus der Trommelfellimpedanz<sup>2)</sup> für die Schwingungsamplitude des Trommelfelles Werte der Größenordnung von 0,2 bis 0,4 mm ergeben, die nicht mehr klein im Vergleich zu der Größe der Gehörknöchelchen aufgefaßt werden können. Es erscheint somit anatomisch möglich, daß die Gehörknöchelchen aus ihrer normalen Schwingungslage gebracht werden, womit die Übertragung der Schwingungen auf das Innenohr geschwächt wird. In diesem Falle würde die verwickelte Form des Mittelohres für die Frequenzen unterhalb 50 Hz, die ja in der Natur in besonders kräftiger Form auftreten<sup>3)</sup>, eine Schutzvorrichtung für das Innenohr darstellen. Diese Möglichkeit scheint schon deshalb eine Rolle zu spielen, da bei einer zusätzlichen Einwirkung eines konstanten Luftdruckes von 10 cm Wassersäule für die Luftdruckschwankungen von 10 Hz noch ein kleiner Lautstärkenanstieg erhalten werden kann.

#### 4. Über die Hörschwellenerhöhung durch Tonverdeckung

Die von R. L. Wegel und C. E. Lane<sup>4)</sup> begonnenen Untersuchungen der Tonverdeckung wurden auch auf die langsamen Luftdruckschwankungen ausgedehnt, indem untersucht wurde, um wieviel die Hörschwelle einer Luftdruckschwankung von 10 Hz erhöht wird, wenn auf dem Ohre gleichzeitig ein verdeckender Ton von 80 Phon Lautstärke einwirkt. In der Abszisse der Fig. 6 sind die Frequenzen des verdeckenden Tones dargestellt, während die Ordinate angibt, auf den wievielfachen Wert der Hörschwelle die Luft-

1) H. Davis, Journ. acoust. Soc. of America **6**. S. 205. 1935; O. F. Ranke, Physiol. der Schnecke usw. *Ergeb. d. Physiol. von Asher u. Spiro*, **37**. S. 75. 1935.

2) Ann. d. Phys. [5] **25**. S. 429. 1936.

3) F. Trendelenburg, Klänge u. Geräusche. S. 175. 1935.

4) R. L. Wegel u. C. E. Lane, Phys. Rev. **23**. S. 266. 1924.

druckschwankungen von 10 Hz eingestellt werden müssen, damit sie wiederum hörbar werden. Aus der Figur ist ersichtlich, daß die Tonverdeckung verhältnismäßig klein ist und sich in Übereinstimmung mit der Theorie des Hörens befindet. Wird die Lautstärke der Töne kleiner als 50 Phon, so kann man eine Verdeckung von 10 Hz nicht mehr mit Sicherheit nachweisen.

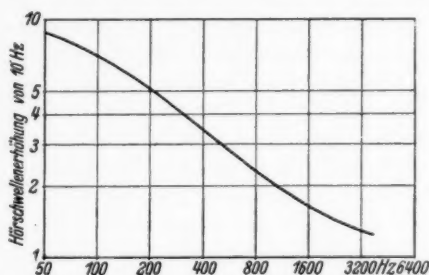


Fig. 6. Die Verdeckung der Luftdruckschwankungen von 10 Hz durch Töne verschiedener Frequenz und einer Lautstärke von 80 Phon

Die Verdeckung der Töne höherer Frequenz durch Luftdruckschwankungen von 10 Hz ist in der Fig. 7 dargestellt, wobei die Ordinate das Vielfache der Hörschwelle angibt, bei dem der in der Abszisse angegebene Ton wiederum hörbar wird. Die Amplitude

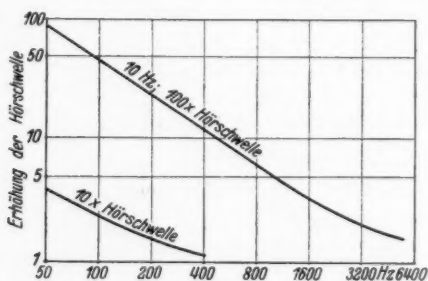


Fig. 7. Verdeckung verschiedener Töne durch Luftdruckschwankungen von 10 Hz

der verdeckenden Luftdruckschwankungen von 10 Hz betrug dabei das 10 bzw. 100fache der Hörschwelle, d. h. einen effektiven Schalldruck von 0,2 bzw. 2,0 g/cm<sup>2</sup>. Auch, hier fällt das große Frequenzgebiet auf, auf das sich die Verdeckung erstreckt. Daß diese Tonverdeckung nicht im Mittelohr entsteht, sondern einen nervösen Ursprung hat, kann man dadurch nachweisen, daß man das Ohr

2 bis 3 Min. lang mit den Luftdruckschwankungen von 10 Hz ermüdet und unmittelbar nach der Ermüdung die Hörschwelle bestimmt. Es ergibt sich dann für die Frequenzabhängigkeit der Hörschwellenerhöhung ein ganz ähnlicher Verlauf wie bei der Verdeckung.

Da ein konstanter Luftdruck oder Sog eine Impedanzänderung des Trommelfelles ergibt, so ist zu erwarten, daß durch die langsamen Luftdruckschwankungen die Lautstärke eines gleichzeitig dargebotenen Tones im Takte der Luftdruckschwankungen schwankt. Bei Luftdruckschwankungen von 10 Hz ist diese Erscheinung sehr gut zu verfolgen. Um sie zu messen, wurde dem anderen Ohre ein konstanter Ton von 1000 Hz gleicher Lautstärke dargeboten und diesem einer von 1010 Hz überlagert, dessen Amplitude so eingestellt wurde, daß die entstehenden Schwebungen von 10 Hz genau

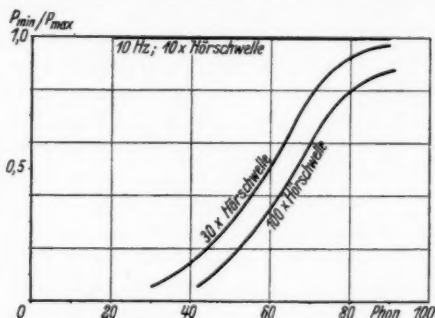


Fig. 8. Die empfundene Modulationsstärke eines konstanten Tones von 1000 Hz bei der gleichzeitigen Einwirkung von Luftdruckschwankungen von 10 Hz

die gleichen Lautstärkeschwankungen erzeugten wie im anderen Ohre die Luftdruckschwankungen von 10 Hz. In der Fig. 8 ist die Stärke der Lautstärkenmodulation für einen Ton von 1000 Hz und verschiedenen Lautstärken durch das Verhältnis der maximalen Amplitude zur minimalen Amplitude des schwebenden Vergleichstones angegeben.

Ist der Schalldruck von 10 Hz kleiner als das 10fache der Hörschwelle, so tritt überhaupt keine Modulation ein. Das Trommelfell und das Mittelohr arbeiten dabei noch vollkommen linear. Wird jedoch der Schalldruck größer<sup>1)</sup>, so werden besonders die schwachen Töne sofort moduliert. Wie die Figur zeigt ist bei dem 30fachen Wert der Hörschwelle ein Ton von 30 Phon fast vollkommen durch-

1) D. h. mehr als 200 Dyn/cm<sup>2</sup>. Vgl. hierzu Ann. d. Phys. [5] 20. S. 815. 1934.



moduliert. Von der Frequenz des Tones hängt die Erscheinung nicht ab, denn gleichlaute Töne von 100 bis 4000 Hz ergaben gleiche Modulationen.

Führt man diese Beobachtungen mit der Meßanordnung der Fig. 3 aus, indem man an Stelle des konstanten Druckes die Luftdruckschwankungen dem im Ohr befindlichen T-Rohre zuführt, so können die Luftdruckschwankungen auch die Membran des dynamischen Lautsprechers aus ihrer normalen Lage bringen und dadurch Modulation des abgegebenen Schalles ergeben. Um dies zu überprüfen hört man den Schall auch von der anderen Seite der Lautsprechermembran ab, der dort vollkommen glatt ertönen muß.

### 5. Zusammenfassung

Es wird für sinusförmige Luftdruckschwankungen unterhalb 50 Hz die Hörschwelle gemessen und bis zu einer Frequenz von 1 Hz verfolgt. Es zeigt sich hierbei, daß die Lautstärkenempfindung sich nicht stetig mit der Frequenz der Luftdruckschwankungen ändert, sondern bei ganz gewissen Frequenzen Unstetigkeitsstellen aufweist, bei denen ganz kleine Frequenzänderungen eine sprunghafte Lautstärkenänderung ergeben. Der größte Lautstärkensprung bei 18 Hz entspricht etwa einer Schalldruckverdopplung. Für die größeren Schalldrucke werden die im Mittelohr entstehenden Berührungs-, Kitzel- und Stichempfindungen beschrieben und ihre Schwelle gemessen. Gleichzeitig zeigt es sich, daß für die tiefen Frequenzen auch durch die stärksten, bereits sehr schmerzhaften, Schalldrucke eine gewisse maximale Lautstärke nicht überschritten werden kann, so daß für die in der Natur häufigen tiefen Frequenzen das Nervensystem vor allzu großen Einwirkungen geschützt ist. Ferner wird diejenige Amplitude der langsamen Luftdruckschwankungen bestimmt, bei der die Nichtlinearität des Ohres bereits zur Geltung kommt, so daß ein überlagerter Ton mittlerer Frequenz durch die langsamen Luftdruckschwankungen in seiner Lautstärke moduliert erscheint.

Budapest, Kgl. ung. telegraphentechnisches Versuchsamt.

(Eingegangen 26. März 1936)

## Über die Form der Comptonlinie

Von Gerd Burkhardt

(Mit 6 Figuren)

Im ersten Teil wird nach einem halbklassischen Verfahren von du Mond das Spektrum der Comptonschen Streustrahlung an bewegten Elektronen mit Impulsverteilungen nach Thomas-Fermi, Schrödinger-Slater und Hartree ermittelt und mit Züricher Beobachtungsergebnissen an Neon verglichen. Der zweite Teil bringt methodische und kritische Ergänzungen.

### Einleitung

Die erste Berechnung des Comptoneffekts wurde von seinem Entdecker A. H. Compton selbst ausgeführt und zwar als Streuung harten Röntgenlichtes am freien Elektron, wobei die gestreute Intensität als scharfe Linie gefunden wurde, die in charakteristischer Weise gegen die Wellenlänge des einfallenden Strahles verschoben ist. Die Verschiebung wird dabei nach Compton<sup>1)</sup> und Debye<sup>1)</sup> dargestellt durch die Formel:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda' - \lambda = 2 A \sin^2 \frac{\Theta}{2}, \\ A = \frac{h}{m_0 c}. \end{array} \right.$$

Genauere experimentelle Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Comptonstreuung keine scharfe Linie ergibt, sondern ein über einen, wenn auch sehr kleinen, Wellenlängenbereich ausgedehntes Spektrum mit charakteristischer Intensitätsverteilung, deren Maximum nahezu an der von Compton berechneten Stelle liegt. Die Verbreiterung wurde dabei als abhängig von der einfallenden Wellenlänge, vom Beobachtungswinkel und von der Bindungsenergie des Elektrons gefunden<sup>2)</sup>. Derartige Untersuchungen über die Form der Comptonlinie, insbesondere bei Neon, wurden in letzter Zeit im Institut von Prof. Scherrer durch Kappeler ausgeführt; im

1) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**. S. 483. 1923 und Phil. Mag. **46**. S. 897. 1923; P. Debye, Phys. Ztschr. **24**. S. 161. 1923.

2) Man vgl. hierzu die experimentellen Untersuchungen von: J. W. du Mond u. P. Kirkpatrick, Rev. Sc. Instr. **1**. S. 88. 1930; J. W. du Mond, Rev. of Mod. Phys. **5**. S. 1. 1933; E. O. Wollan, Phys. Ztschr. **35**. S. 353. 1934. Über die Verschiebung des Maximums gegen den Comptonschen Wert: P. A. Ross u. P. Kirkpatrick, Phys. Rev. **46**. S. 668. 1934.

Anschluß daran sollen in der vorliegenden Arbeit Berechnungen über die Form der Comptonlinie bei Atomen mit mehreren Elektronen als Streukörper ausgeführt werden, die zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen für Neon spezialisiert werden.

Eine wellenmechanische Berechnung des Comptoneffekts wurde zuerst von G. Wentzel<sup>1)</sup> ausgeführt. Eine genaue, oder nahezu genaue Intensitätsverteilung des Comptonpektrums bei Wasserstoff gibt F. Schnaidt<sup>2)</sup>. F. Bloch<sup>3)</sup> führt eine Weiterbildung der Wentzelschen Theorie auf Mehrelektronensysteme aus, doch werden hierzu bereits eine Reihe von Vernachlässigungen gemacht, die für Elemente mit höherer Kernladung, wie schon bei Neon, nicht mehr erlaubt erscheinen.

Wir werden im folgenden zur Vereinfachung die Bindung der Elektronen an den Atomkern nur insoweit berücksichtigen, als sie den Bewegungszustand der Elektronen bestimmt, dagegen werden wir das Potentialfeld des Kernes vernachlässigen, mit anderen Worten: wir betrachten ein Paket freier Elektronen mit einer Impulsverteilung, die der im Atom vorhandenen entspricht. J. W. du Mond<sup>4)</sup> hat gezeigt, daß man unter dieser Annahme die Form der Comptonlinie nach einer klassischen korpuskulartheoretischen Überlegung aus der gegebenen Impulsverteilung ermitteln kann. Indem wir die Impulsverteilung auf verschiedenen Wegen berechnen, werden wir nach diesem Verfahren im I. Teil dieser Arbeit die theoretische Form der Comptonlinie bestimmen und mit den experimentellen Ergebnissen von Kappeler vergleichen. Der II. Teil bringt einen Vergleich dieser Resultate mit denen von Schnaidt und Bloch (a.a.O.), sowie mit zwei Arbeiten von Franz<sup>5)</sup> über eine relativistische Behandlung des Comptoneffekts am gebundenen Elektron, und gibt uns somit die Möglichkeit einer Abschätzung über die Größe der bei den Berechnungen des I. Teiles gemachten Vernachlässigungen.

#### **I. Teil: Berechnung der Comptonlinie nach dem Verfahren von du Mond**

Wir wollen zunächst die Herleitung der für uns wichtigen Formeln kurz skizzieren und uns dabei engstens an die zitierte Arbeit von J. W. du Mond anschließen. Es werde der Stoßvorgang eines Lichtquants der Frequenz  $\nu$  mit einem freien Elektron der

1) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. **43**. S. 1, 779. 1927; **58**. S. 348. 1929.

2) F. Schnaidt, Ann. d. Phys. [5] **21**. S. 89. 1934.

3) F. Bloch, Phys. Rev. **46**. S. 674. 1934.

4) J. W. du Mond, Rev. of Mod. Phys. **5**. S. 1. 1933.

5) W. Franz, Ztschr. f. Phys. **90**. S. 623. 1934; **95**. S. 652. 1935.

Geschwindigkeit  $v$  betrachtet. Sind dann  $\nu'$  bzw.  $\nu$  die Frequenz des Lichtquants bzw. die Geschwindigkeit des Elektrons nach dem Stoß, so lauten die Sätze von der Erhaltung der Energie und des Impulses in relativistisch exakter Form:

$$(2) \quad h\nu + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = h\nu' + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta'^2}},$$

$$(3) \quad \frac{h\vec{\nu}}{c} + \frac{m_0 c}{\sqrt{1-\beta^2}} \vec{\beta} = \frac{h\vec{\nu}'}{c} + \frac{m_0 c}{\sqrt{1-\beta'^2}} \vec{\beta}',$$

wobei die Größen  $\vec{\nu}$  und  $\vec{\nu}'$  Vektoren in Richtung des einfallenden bzw. des austretenden Lichtes bedeuten und

$$\vec{\beta} = \frac{v}{c}; \quad \vec{\beta}' = \frac{v'}{c}$$

ist. Eliminiert man aus diesen 4 Gleichungen  $\beta'$  und geht zu Wellenlängen über, so erhält man:

$$(4) \quad \lambda' - \lambda = \frac{2A \sin^2 \frac{\Theta}{2}}{1 - \beta \cos \vartheta} + \frac{\beta \lambda (\cos \vartheta - \cos \varphi)}{1 - \beta \cos \vartheta}.$$

Die Bedeutung der Winkel ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Für das ruhende freie Elektron ( $\beta = 0$ ) gibt Gl. (4) die gewöhnliche Comptonformel (1)

$$(1') \quad \lambda'_{\beta=0} = \lambda_c = \lambda + 2A \sin^2 \frac{\Theta}{2}.$$

Führen wir noch die Verschiebung  $l$  vom ursprünglichen Comptonischen Wert ein, setzen wir also

$$\lambda' = \lambda_c + l,$$

so wird nach (4):

$$(5) \quad l = \frac{\lambda_c \beta \cos \vartheta - \lambda \beta \cos \varphi}{1 - \beta \cos \vartheta}.$$

Legt man einen Vektor  $\vec{\lambda}_c$  von der Größe  $|\lambda_c|$  in die Einfallsrichtung und den Vektor  $\vec{\lambda}$  in die Beobachtungsrichtung (vgl. Fig. 1), so kann man Gl. (5) abgekürzt schreiben:

$$l = (\vec{\lambda}_c, \vec{\beta}) - (\vec{\lambda}, \vec{\beta}) = (\vec{\lambda}_c - \vec{\lambda}, \vec{\beta}),$$

wenn alle Glieder, die  $\beta$  in höherer als erster Ordnung enthalten vernachlässigt werden.

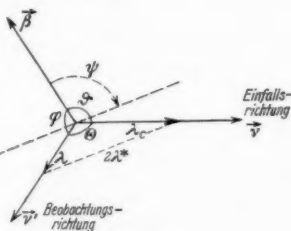


Fig. 1

Bezeichnet  $\psi$  den Winkel zwischen  $\vec{\beta}$  und der „natürlichen Achse des Systems“:  $\vec{\lambda}_c - \vec{\lambda}$  und setzt man:

$$(6) \quad |\vec{\lambda}_c - \vec{\lambda}| = \sqrt{\lambda_c^2 + \lambda^2 - 2\lambda\lambda_c \cos \Theta} = 2\lambda^*,$$

so erhält man

$$(7) \quad l = 2\beta\lambda^* \cos \psi.$$

Alle Elektronen mit einem Impuls von der festen Größe  $m c \beta$  aber variabler Richtung geben also Anlaß zu einer Streuung in einem Wellenlängenbereich:

$$-2\beta\lambda^* \leq l \leq +2\beta\lambda^*,$$

in dessen Mitte die Comptonsche Wellenlänge  $\lambda_c$  liegt. Die Intensität  $dJ$  ist in diesem Bereich in erster Näherung konstant, denn für einen bestimmten Winkelbereich zwischen  $\psi$  und  $\psi + d\psi$

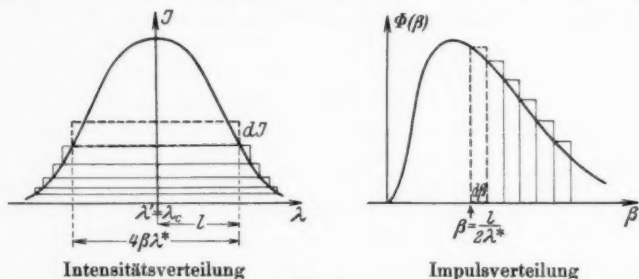


Fig. 2

ist sie proportional  $\frac{1}{2} \sin \psi d\psi$  (= relative Anzahl der Elektronen in diesem Bereich) oder nach (7) proportional zu  $dl/4\beta\lambda^*$ , also unabhängig von  $\psi$ .

Für konstantes  $\beta$  ist die Intensitätsverteilung daher ein Rechteck von der Breite  $4\beta\lambda^*$ ; die gesamte gestreute Intensität also gleich  $dJ \cdot 4\beta\lambda^*$ . Setzen wir diese proportional der Anzahl  $\Phi(\beta) d\beta$  der Elektronen mit einem Impuls zwischen  $\beta$  und  $\beta + d\beta$ , so erhalten wir:

$$(8) \quad 4\beta\lambda^* dJ = -k \Phi(\beta) d\beta.$$

Durch Überlagerung aller dieser Intensitätsrechtecke von der halben Breite  $l = \infty$  abnehmend bis  $l = 2\beta\lambda^*$  (vgl. Fig. 2) ergibt sich für die Intensität an dieser Stelle  $l^1$ :

$$(9) \quad J = k' \cdot \int_{\beta = \frac{l}{2\lambda^*}}^{\infty} \frac{\Phi(\beta)}{\beta} d\beta.$$

1) Unter  $J$  soll hier, wie im folgenden, die Intensität pro Wellenlängenintervall  $dl$  bzw. Frequenzintervall  $d\nu'$  verstanden werden.

Mit einer gegebenen Impulsverteilung können wir also nun die Intensitätsverteilung der Comptonlinie berechnen. Im folgenden soll mit drei verschiedenen Annahmen über die Impulsverteilung diese Rechnung ausgeführt werden.

a) Impulsverteilung nach dem Atommodell von Thomas und Fermi

Bei dem Atommodell von Thomas<sup>1)</sup> und Fermi<sup>2)</sup> wird bekanntlich die Ladungsverteilung nach einer statistischen Methode berechnet. Das Potential an einer gewissen Stelle des Atoms möge mit  $-e\chi$  bezeichnet werden, wobei für  $r \rightarrow 0$ ,  $\chi \rightarrow \frac{eZ}{r}$  gehen soll. Die kinetische Energie der Elektronen an dieser Stelle sei  $p^2/2m$ , dann wird die Gesamtenergie

$$E = \frac{p^2}{2m} - e\chi.$$

Die Bedingung, daß das Elektron gebunden sein soll, verlangt

$$E < 0.$$

Dies liefert eine obere Grenze für den Impuls an dieser Stelle:

$$p \leq \sqrt{2me\chi}.$$

Führt man, wie üblich, für  $r$  und  $\chi$  die Größen

$$x = \frac{r}{\mu}, \quad \varphi(x) = \nu r \chi$$

ein, mit:

$$\mu = a \left( \frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/4}, \quad \nu = \frac{1}{Ze},$$

so nimmt unsere Bedingung für  $p$  die Form an:

$$(10) \quad p \leq \bar{p} = c \sqrt{\frac{\varphi}{x}}.$$

Umgekehrt ergibt sich hieraus für jeden Impuls  $\bar{p}$  ein gewisser Grenzzadius  $\bar{x} = \mu \bar{x}$ , außerhalb dessen ein Elektron mit dem Impuls  $\bar{p}$  den Atomverband verlassen würde, und zwar ist

$$\bar{x} = c^2 \frac{\varphi(x)}{\bar{p}^2}.$$

Die Anzahl der Zellen im Phasenraum, in denen der Impuls  $\bar{p}$  auftreten kann, wird somit gegeben durch:

$$n = \frac{1}{h^3} 4\pi \bar{p}^2 d\bar{p} \cdot \frac{4\pi}{3} \bar{x}^3.$$

1) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, S. 542. 1926.

2) E. Fermi, Ztschr. f. Phys. **48**, S. 73. 1928.

Im Zustand vollkommener Entartung erhält man dann nach dem Pauliprinzip die Anzahl der Elektronen, die zu einem bestimmten Impuls zwischen  $p$  und  $p + dp$  gehören, zu:

$$(11) \quad \Phi(p) dp = \frac{32\pi^2}{3h^3} p^2 \cdot x(p)^3 dp.$$

Die Funktion  $\varphi(x)$  genügt der Differentialgleichung:

$$\varphi'' = \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}},$$

die von Fermi<sup>1)</sup> auf numerischem Weg integriert wurde. Mit diesen Werten von  $\varphi(x)$  wird nach (10) die Funktion  $p(x)$  bestimmt und hieraus graphisch die Funktion  $x(p)$  ermittelt. Dann gibt (11) die Impulsverteilung und die Intensitätsverteilung der Comptonlinie läßt sich nun nach Gl. (9) berechnen. Am besten versucht man hierzu die Funktion  $\Phi(p)$  durch analytische Ausdrücke zu approximieren. Für sehr kleine  $p$  verwendet man die asymptotische Darstellung<sup>2)</sup>:

$$\varphi(x) = \frac{C}{x^3} \quad \text{für } x \rightarrow \infty,$$

was ergibt:

$$\Phi(p) = C' \sqrt{p} \quad \text{für } p \rightarrow 0.$$

Die Verwendung der allgemeinen von Sommerfeld angegebenen analytischen Ausdrücke für  $\varphi(x)$  erscheint hier nicht zweckmäßig, da die Integration (9) mit diesen nicht ausführbar wird.

Das erhaltene Resultat ist für Atome mit beliebiger Ordnungszahl  $Z$  gültig, diese beeinflußt nur die Maßstabsverhältnisse.

In Fig. 3 gibt die Kurve I die Anwendung des gewonnenen Resultates auf Neon an. Zum Vergleich zeigt die Kurve IV die Form der Comptonlinie nach den experimentellen Ergebnissen, die mir Dr. Kappeler freundlicherweise mitteilte. Seine Messungen wurden nach einem Dreifilterverfahren von Wollan<sup>3)</sup> ausgeführt, und zwar wurde Molybdän- $K_\alpha$ -Strahlung verwendet ( $K_\alpha: \lambda = 707,6 \text{ XE}$ ) und der Einfluß von  $K_\alpha$  nachträglich eliminiert.

Der Intensitätsmaßstab in Fig. 3 wurde so festgelegt, daß die Maxima der Kurven zusammenfallen. Eine bessere Normierung ergäbe sich durch die Forderung, daß die gestreute Gesamtintensität in allen Fällen von gleicher Größe sein soll; durch die Ungenauigkeit der Kurvenwerte in größerer Entfernung vom Maximum läßt sich jedoch diese nicht exakt bestimmen.

1) E. Fermi, a. a. O.

2) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 78. S. 283. 1932.

3) E. O. Wollan, Phys. Ztschr. 35. S. 353. 1934.



Die Abweichung der Thomas-Fermi-Kurve *I* von der experimentellen Kurve *IV* ist erheblich, sie zeigt ein wesentlich stärker ausgeprägtes Maximum. Eine Erklärung hierfür ergibt wohl die folgende Überlegung.

Beim Thomas-Fermischen Atommodell befindet sich infolge seiner zu weiten Ausdehnung in den äußeren Partien des Atoms ein zu großer Teil der Ladung. Da aber in diesen Teilen des Atoms die Bindungsenergie sehr klein ist und da nach unserer obigen Überlegung die Breite der Comptonlinie proportional zum Elektronenimpuls, also auch zur Bindung ist, so werden diese Teile der

Ladung zu dem scharfen Maximum Anlaß geben, während die Ladung im Atominnern nur zu dem breiten Linienuntergrund beiträgt.

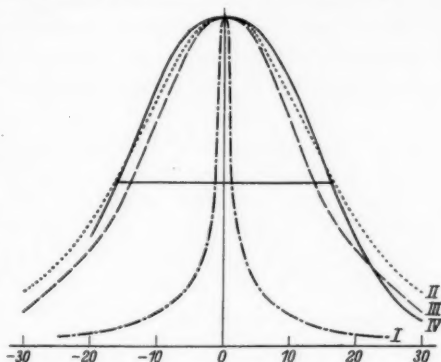


Fig. 3. Vergleich mit dem Experiment.

Kurve *I*: Thomas-Fermi (Halbwbr. 3 XE)

„ *II*: Schrödinger-Slater ( „ 33 XE)

„ *III*: Hartree ( „ 28 XE)

„ *IV*: Experim. n. Kappeler ( „ 32 XE)

$\lambda = 707,6$  XE;  $\Theta = 180^\circ$ ; 0-Punkt  $\lambda_e = 756$  XE.

[Die Kurven *II* und *III* sind durch Berücksichtigung der kohärenten Strahlung korrigiert (vgl. Teil IIa)]

#### b) Impulsverteilung

aus Schrödingerschen Wasserstoffeigenfunktionen<sup>1)</sup>

Wir setzen für unser Paket freier bewegter Elektronen ein Aggregat ebener Wellen an:

$$(12) \quad \psi = \frac{1}{h^{3/2}} \int a(\mathbf{p}) e^{+\frac{i}{h}(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{p}$$

und verlangen, daß  $\psi$  eine normierte Eigenfunktion der Schrödingergleichung sei. Durch Umkehrung des obigen Ansatzes erhalten wir für die Gewichtsfunktion  $a(\mathbf{p})$ :

$$(13) \quad a(\mathbf{p}) = \frac{1}{h^{3/2}} \int \psi e^{-\frac{i}{h}(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{r}.$$

<sup>1)</sup> Eine allgemeine Formel für die Impulsverteilung wasserstoffähnlicher Atome wird aufgestellt bei Podolsky u. Pauling, Phys. Rev. **34**, S. 109. 1929.

Setzt man in diese Gleichung eine Lösung der Schrödingergleichung für einen bestimmten Zustand ein, so gibt uns die Funktion  $a(p)$  die für diesen Zustand charakteristische Verteilung der Impulse.

Die Zahl der Elektronen eines bestimmten Zustandes, deren Impuls seinem Betrag nach zwischen  $p$  und  $p + dp$  liegt, wird dann durch eine Integration über die Winkel erhalten:

$$\Phi(p) dp = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |a(p)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi p^2 dp.$$

Hieraus berechnet sich nach Gl. (9) für jede Schale die Intensitätsverteilung der Comptonlinie. Sämtliche vorkommende Integrationen lassen sich elementar ausführen. Man erhält die folgenden Ergebnisse:

$$1s: n = 1; \quad l = m = 0.$$

$$14_1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi(\beta) d\beta = 2^8 \pi^2 \left( \frac{a}{A Z_{1s}} \right) \frac{\beta^2}{\left( 1 + \left( \frac{\beta}{\alpha Z_{1s}} \right)^2 \right)^4} d\beta \\ \frac{J}{J_{\max}} = \frac{1}{\left( 1 + \left( \frac{l}{2 \lambda^* \alpha Z_{1s}} \right)^2 \right)^3} \end{array} \right.$$

$$2s: n = 2; \quad l = m = 0.$$

$$14_2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi(\beta) d\beta = 2^{13} \pi^2 \left( \frac{a}{A Z_{2s}} \right)^3 \frac{\left( 1 - \left( \frac{2\beta}{\alpha Z_{2s}} \right)^2 \right)^2}{\left( 1 + \left( \frac{2\beta}{\alpha Z_{2s}} \right)^2 \right)^6} \beta^2 d\beta \\ \frac{J}{J_{\max}} = \frac{1 - \frac{5}{2} \left( \frac{l}{\lambda^* \alpha Z_{2s}} \right)^2 + \frac{5}{2} \left( \frac{l}{\lambda^* \alpha Z_{2s}} \right)^4}{\left( 1 + \left( \frac{l}{\lambda^* \alpha Z_{2s}} \right)^2 \right)^5} \end{array} \right.$$

$$2p: n = 2; \quad l = 1, \quad m = \begin{cases} 0 \\ \pm 1 \end{cases}.$$

$$14_3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi(\beta) d\beta = \frac{2^{19} \pi^4}{3} \left( \frac{a}{A Z_{2p}} \right)^5 \frac{\beta^4}{\left( 1 + \left( \frac{2\beta}{\alpha Z_{2p}} \right)^2 \right)^6} d\beta \\ \frac{J}{J_{\max}} = \frac{1 + 5 \left( \frac{l}{\lambda^* \alpha Z_{2p}} \right)^2}{\left( 1 + \left( \frac{l}{\lambda^* \alpha Z_{2p}} \right)^2 \right)^5} \end{array} \right.$$

Hierbei bedeutet  $l$  wie oben die Abweichung von dem ursprünglichen Comptonschen Wert  $\lambda_c$ ,  $a$  den Wasserstoffradius,  $\alpha$  die Fein-

strukturkonstante,  $A = \frac{h}{mc}$  die Comptonwellenlänge und  $2\lambda^*$  den durch Gl. (6) definierten Wert.

Für die Kernladung  $Z$  müssen wir eine durch die Abschirmungswirkung der übrigen Elektronen reduzierte Größe einführen, die für die verschiedenen Schalen unterschiedliche Werte besitzt und die in den Gln. (14) mit  $Z_{1s}$ ,  $Z_{2s}$  und  $Z_{2p}$  bezeichnet wurde.

Abschätzungen über den Betrag der Abschirmung sind bisher von mehreren Autoren vorgenommen worden. Als besonders geeignet für den hier vorliegenden Fall erwiesen sich die von Slater<sup>1)</sup> angegebenen Abschirmungszahlen. Nach dessen Vorschrift hat man für jedes Elektron der gleichen Schale einen Betrag von 0,35 (bzw. 0,30 für die K-Schale) und für jedes Elektron der nächst tieferen Schale den Betrag von 0,85 von der wahren Kernladungszahl abzuziehen. Man erhält also für Neon:

$$Z_{1s} = 10 - 0,30 = 9,70,$$

$$Z_{2s} = Z_{2p} = 10 - 2 \cdot 0,85 - 7 \cdot 0,35 = 5,85.$$

Die von L. Pauling<sup>2)</sup> für verschiedene Probleme bestimmten Abschirmungszahlen stimmen im Mittel mit den Slaterschen überein. Dagegen verwendet Bloch<sup>3)</sup> zur Berechnung der Comptonlinie von Be und C mit Wasserstoffeigenfunktionen Bindungsenergien, die aus spektroskopisch beobachteten Absorptionsgrenzen ermittelt sind, also Ionisierungsenergien darstellen. Die wirkliche Bindungsenergie ist jedoch immer wesentlich größer als die beobachtete Ionisierungsenergie<sup>4)</sup>.

1) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, S. 57. 1930.

2) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. [A] **114**, S. 181. 1927.

3) F. Bloch, a. a. O.

4) Man erkennt dies aus folgender Überlegung: Ionisierungsenergie = Gesamtenergie des neutralen Atoms – Gesamtenergie des Ions. Die Gesamtenergie des neutralen Atoms setzt sich zusammen aus den Bindungsenergien der einzelnen Elektronen. Bei der Ionisierung wird nun ein Elektron entfernt, die Gesamtenergie also um die Bindungsenergie eines Elektrons erniedrigt. Die übrigen Elektronen aber erhöhen ihre Energie, da die effektive Kernladung größer geworden ist und sich daher die Energieniveaus der Elektronen erniedrigen. Der Energieaufwand bei der Ionisierung ist also um diesen Energiegewinn kleiner als die Bindungsenergie des Elektrons. In unserem Falle ist aber sicher die wirkliche Bindungsenergie maßgebend, die Verwendung der Slaterschen Abschirmungszahlen erscheint also wohl berechtigt. Der Unterschied ist nicht unbedeutend, es sind z. B. für Be die Ionisierungsenergien:  $E_1 = 122$  Volt,  $E_2 = 9,5$  Volt, dagegen die Bindungsenergien nach Slater:  $E_1 = 186$  Volt,  $E_2 = 13$  Volt.

Mit unseren obigen effektiven Kernladungszahlen können wir nun die Beiträge der einzelnen Schalen überlagern, indem wir noch mit der Anzahl der in jeder Schale vorhandenen Elektronen multiplizieren, und erhalten so die Verteilung der vom gesamten Neonatom gestreuten Intensität:

$$(15) \quad \left\{ J = C \cdot \left\{ \frac{1}{Z_{1s}} \frac{1}{(1+v_1^2)^3} + \frac{2^3 \pi}{5 Z_{2s}^2} \frac{a}{A} \frac{2-5v_2^2+5v_2^4}{(1+v_2^2)^5} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3 \cdot 2^5 \pi}{5 Z_{2p}^2} \frac{a}{A} \frac{1+5v_3^2}{(1+v_3^2)^5} \right\} \right.$$

mit den Abkürzungen:

$$v_1 = \frac{l}{2\lambda^* a Z_{1s}}; \quad v_2 = v_3 = \frac{l}{\lambda^* a Z_{2s}}.$$

Fig. 4 veranschaulicht den Aufbau der gesamten Comptonlinie aus den von den einzelnen Schalen herrührenden Komponenten. Den Vergleich mit dem Experiment bringt Fig. 3, wo die hier berechnete

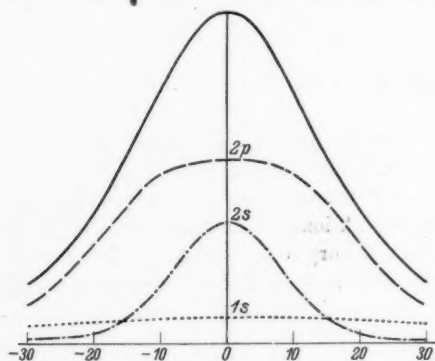


Fig. 4. Comptonlinie für Neon.  
Impulsverteilung nach Schrödinger-Slater;  
Anteile der einzelnen Schalen. Daten wie in Fig. 3

Intensitätsverteilung durch die Kurve II dargestellt wird. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist befriedigend, die berechnete Halbwertsbreite ist nur um 1 XE größer als die beobachtete<sup>1)</sup>.

#### c) Impulsverteilung nach dem Hartreeschen Atommodell

Die durch die etwas willkürliche Festlegung der Abschirmungszahlen bedingte Unsicherheit in der obigen Methode zur Bestimmung der Impulsverteilung wird vermieden bei Zugrundelegung des Hartreeschen Atommodells.

Hartree<sup>2)</sup> berechnet auf Grund eines numerischen Verfahrens nach der Methode des „self consistent field“ die Ladungsverteilung

1) Über eine in dieser Figur angebrachte Korrektur betr. den Anteil der Rayleighstreuung vgl. man II. Teil a), S. 578.

2) D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**. S. 89. 1928; Proc. Roy. Soc. A **141**. S. 282. 1933; **143**. S. 506. 1934; **149**. S. 210. 1935; **151**. S. 96. 1935. Zur Orientierung über das Verfahren vgl. vor allem die erstgenannte Arbeit.

in einem Atom durch sukzessive Approximation der radialen Eigenfunktionen. Das Verfahren ist besonders genau und wohl am besten geeignet zur Berechnung der Feldverteilung in schweren Atomen. Die radialen Eigenfunktionen für Neon wurden nach dieser Methode von J. M. Dougall berechnet und sind bisher noch nicht veröffentlicht, wurden mir aber freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Zur Berechnung der Impulsverteilung hat man also jetzt in Formel (13) statt der Wasserstoffeigenfunktion die numerischen Hartree-Dougallschen Eigenfunktionen für Neon einzusetzen. Alle Integrationen müssen numerisch ausgeführt werden und zwar wurden hier für die  $1s$ -,  $2s$ - und  $2p$ -Schalen getrennt für je 8 Werte von  $p$  die Integrale (13) berechnet. Aus den so erhaltenen Funktionen  $a(p)$  wurde gebildet:

$$\frac{\Phi(p)}{p} dp = \frac{|a(p)|^2}{p} 4\pi p^2 dp;$$

die Integration zur Berechnung der Intensitätsverteilung:

$$J \sim \int_p^\infty \frac{\Phi(p)}{p} dp$$

wurde mit einem Integrappen ausgeführt.

Das erhaltene Resultat ist ebenfalls in Fig. 3 eingezeichnet als Kurve Nr. III und zeigt wieder eine befriedigende Übereinstimmung

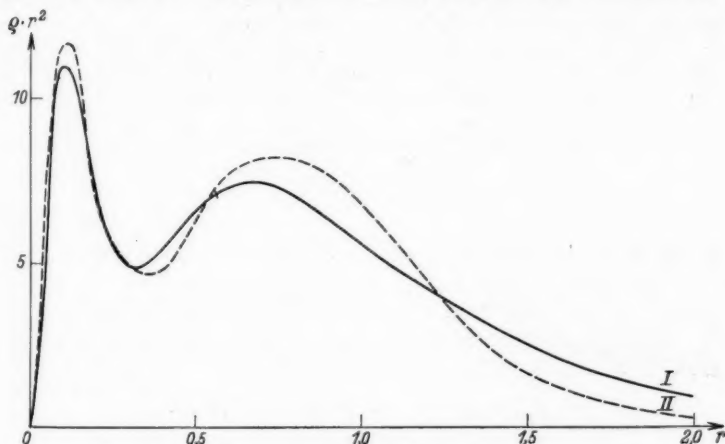


Fig. 5. Ladungsverteilung für Ne  
nach Hartree (I) und Schrödinger-Slater (II).  
Abszisse: Radius in Einheiten des Wasserstoffradius  
Ordinate: Ladung in einer Kugelschale vom Radius  $r$

mit der experimentellen Kurve. Die Halbwertsbreite ist hier um 4 XE kleiner als die beobachtete. Man sieht aus der Figur, daß die für die Rechnung bequemerem Slaterschen Abschirmungszahlen für dieses Problem bereits eine recht gute Annäherung darstellen. Die Fig. 5 zeigt zum Vergleich der beiden Atommodelle die Ladungsverteilung für Neon, und zwar einerseits die aus den Hartreeschen Eigenfunktionen, andererseits die aus Wasserstoffeigenfunktionen mit Abschirmungszahlen nach Slater berechnete. Im Hartreeschen Atommodell ist die Ladungsdichte etwas weiter in die äußeren Partien des Atoms verschoben, wo die Bindungsenergie kleiner ist; man kann hieraus schließen, daß die Comptonlinie nach Hartree etwas schmaler ist als die nach Slater berechnete, was die Fig. 3 bestätigt. In neuester Zeit gibt Fock<sup>1)</sup> eine Methode zur Berechnung der Impulsverteilung in Atomen an, doch konnte in dieser Arbeit hiervon noch kein Gebrauch gemacht werden.

## II. Teil. Ergänzungen, betreffend Bindung und Relativität

- a) Der Einfluß der Bindung auf die Form der Comptonlinie.  
Vergleich mit Arbeiten von Schnaidt und Bloch

Wir betrachteten bisher bewegte freie Elektronen; diese geben nur inkohärente Streuung und die gesamte Streuintensität ging in die verschobene Linie. Bei der Streuung an Atomen tritt aber daneben auch noch kohärente Rayleighsche Strahlung auf; einen Teil der gestreuten Intensität wird also die unverschobene Linie aufnehmen und zwar ist dieser Anteil um so größer, je stärker die Elektronen gebunden sind<sup>2)</sup>. Ein Elektron der *K*-Schale wird also weniger zur Comptonlinie beitragen, als ein Elektron in der *L*-Schale. Zur Berechnung dieses Verhältnisses verwenden wir die Näherungsformel<sup>3)</sup>:

$$(16) \quad \frac{J_{\text{Compton}}}{J_{\text{Rayleigh}}} = \frac{Z - \sum_{n=1}^Z F_n^2}{\left( \sum_{n=1}^Z F_n \right)^2}$$

wo die  $F_n$  die Atomformfaktoren für die einzelnen Elektronen bedeuten:

$$F_n = \int q_n \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} d\tau; \quad \kappa = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Ihre Werte sind für Neon nach den Tabellen von James und Brindley<sup>4)</sup> bei  $\Theta = 180^\circ$ ;  $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$ :

$$F_{1s} = 0,63; \quad F_{2s} = 0; \quad F_{2p} = 0.$$

1) V. Fock, Ztschr. f. Phys. **98**. S. 145. 1935.

2) Man vgl. E. O. Wollan, Phys. Rev. **43**. S. 955. 1933; P. Debye, Phys. Ztschr. **31**. S. 419. 1930; W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. **32**. S. 737. 1931.

3) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. **43**. S. 1. 779. 1927.

4) R. W. James u. G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**. S. 89. 1931.

Damit erhält man für das Verhältnis der Comptonintensität der *K*- und *L*-Schale:

$$\frac{J_K}{J_L} = \frac{1}{4} (1 - 0,63^2) = \frac{1}{4} \cdot 0,60.$$

Die Intensitäten der *K*-Schale sind also gegenüber den Rechnungen des I. Teils um den Faktor 0,60 zu verkleinern. Diese Korrektur, die die Gesamtform der Linie nur wenig beeinflusst, wurde bei den Kurven *II* und *III* der Fig. 3 bereits angebracht.

Inwieweit im übrigen die Bindung der Elektronen, sofern sie bisher unberücksichtigt geblieben, die Form der Comptonlinie, insbesondere ihre Symmetrie, beeinflusst, soll nun noch gezeigt werden durch einen Vergleich der hier erhaltenen Resultate mit der wellenmechanischen Rechnung von Schnaidt<sup>1)</sup> für das Wasserstoffatom, in der die Matrixelemente, mit Schrödingerschen Eigenfunktionen für Anfangs- und Endzustand, exakt berechnet werden.

Es ergibt sich dort die folgende Formel für die Intensitätsverteilung:

$$(17) \quad J \sim \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 \frac{q^2 [1 + k^2 + 3q^2] e^{-\frac{2}{k} \arctg \frac{2k}{1+q^2-k^2}}}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi}{k}}\right) (1 + (k-q)^2)^2 (1 + (k+q)^2)^2}.$$

Hierbei ist  $\alpha Z m c \vec{q}$  der vom Lichtquant auf das Elektron übertragene Impuls, also:

$$\alpha m c Z q = \frac{h}{c} \sqrt{\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos \Theta}$$

oder für  $\Theta = 180^\circ$ :

$$(18) \quad q = \frac{A}{\alpha Z} \frac{\lambda + \lambda'}{\lambda \lambda'}.$$

Ferner bedeutet  $\alpha Z m c \vec{k}$  den Impuls des Elektrons nach dem Stoß in großer Entfernung vom Atom. Man findet  $k$  aus dem Energiesatz:

$$(19) \quad h(\nu - \nu') = W_0 Z^2 + \frac{1}{2m} (\alpha Z m c k)^2$$

wobei  $W_0 Z^2$  die Energie des Elektrons im Anfangszustand ist, also

$$W_0 Z^2 = (\alpha Z)^2 \frac{m c^2}{2}.$$

Somit wird:

$$(20) \quad k^2 = \frac{2A}{(\alpha Z)^2} \frac{\lambda' - \lambda}{\lambda \lambda'} - 1.$$

Um zu einem Vergleich der Schnaidtschen Formel mit unserer nach dem du Mondschen Verfahren abgeleiteten zu gelangen, muß man die Annahme machen, daß die durch das Lichtquant abgegebene Energie groß gegen die Bindungsenergie ist, das besagt also in den von Schnaidt verwendeten atomaren Einheiten:

$$k \approx q \gg 1.$$

Unter dieser Bedingung und der Annahme, daß  $q$  innerhalb des Frequenzbereiches der Comptonlinie nahezu konstant ist, findet man aus (17)

$$J \sim \frac{1}{(1 + (k - q)^2)^2}.$$

1) F. Schnaidt, a. a. O. vgl. insbesondere S. 100 Gl. (30).



Aus (18) und (20) aber erhält man unter der Voraussetzung:

$$l \ll 2A \ll \lambda$$

mit  $\lambda' = \lambda + 2A + l$ :

$$q = \frac{2A}{\alpha Z} \frac{1}{\lambda} \left( 1 - \frac{2A+l}{2\lambda} \right)$$

$$k = \frac{2A}{\alpha Z} \frac{1}{\lambda} \left( 1 - \frac{2A+l}{2\lambda} + \frac{l}{4A} \right).$$

Also wird:

$$J \sim \frac{1}{\left( 1 + \left( \frac{l}{2\lambda\alpha Z} \right)^2 \right)^3},$$

was mit der entsprechenden Gl. (14<sub>1</sub>), die nach dem Verfahren von du Mond erhalten wurde, in der hier verwendeten Näherung übereinstimmt.

Da die langsam veränderlichen Faktoren in Gl. (17) sich gegenseitig zum großen Teil aufheben, so wird auch ohne die Annahme  $k \approx q \gg 1$  die Form der Linie in beiden Fällen nahezu gleich sein. Dasselbe gilt auch für die Lage des Maximums: Für das freie Elektron liegt das Intensitätsmaximum an der Stelle  $l = 0$  oder  $k = q$ , die dem ruhenden freien Elektron entspricht;  $k$  muß hier natürlich aus dem Energiesatz für das ruhende freie Elektron entnommen werden; es gilt also statt (20)

$$(20a) \quad k^2 = \frac{2A}{(\alpha Z)^2} \frac{\lambda' - \lambda}{\lambda \lambda'}.$$

Für  $\vec{k} = \vec{q}$  (Impulssatz für das ruhende freie Elektron) wird also:

$$\lambda' = \lambda_c$$

als Ort des Maximums.

Für das gebundene Elektron erhält man diese Stelle

$$\lambda' = \lambda_c$$

wenn man setzt [vgl. (18) und (20)]

$$k^2 + 1 = q^2.$$

Nahezu für diesen Wert von  $k$  erreicht aber die exakte Formel (17) von Schnaidt ihr Maximum; es fällt also in der Tat bis auf eine kleine Abweichung mit dem nach unserer einfachen Formel berechneten zusammen. Eine Bestimmung dieser kleinen Verschiebung des Maximums von der Stelle  $\lambda_c$  wird in der Arbeit von Bloch (a. a. O.) ausgeführt. Da Bloch seine Rechnungen nicht auf Wasserstoff spezialisiert, muß er einige Vernachlässigungen machen, die im wesentlichen darin bestehen, daß die Energie des Elektrons nach dem Stoß groß ist gegen die Bindungsenergie; das besagt also

$$k \gg 1.$$

Entwickelt man also die exakte Formel (17) von Schnaidt nach Potenzen von  $1/k$ , und setzt man nach Bloch:

$$k - q = v; \quad \frac{1}{2k} = b \quad (\text{bei Bloch: } \beta)$$

und

$$k = Ak - v = Ak(1 - 2bv),$$

so erhält man unter Vernachlässigung aller höheren Glieder:

$$J \sim \frac{1}{(1+v)^3} \frac{1}{4k} \left( 1 - 4b \left( \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} v \right) + 3vb \right).$$

Dies stimmt bis auf das langsam veränderliche Glied  $4b \cdot \frac{\pi}{2}$  mit der bei Bloch [a. a. O., S. 684, (Gl. 51)] angegebenen Intensitätsformel überein. Es zeigt sich jedoch, daß für Neon mit  $Z = 10$  und für eine primäre Wellenlänge  $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$  die gemachte Entwicklung bereits zu ungenau ist, da

$$b = \frac{1}{2k} \approx \frac{\alpha Z}{4} \frac{\lambda}{A} \approx 0,5$$

nicht mehr klein genug ist. So ergeben sich zwischen der nach dem du Mondschen Verfahren berechneten Intensitätskurve und der Blochschen nicht unerhebliche Differenzen, während die exakten Formeln für das gebundene Elektron mit der konsequenten Rechnung am freien Elektron eine relativ gute Übereinstimmung geben.

#### b) Relativistische Korrekturen. Vergleich mit Arbeiten von Franz

Auch bei Berücksichtigung der Relativitätskorrekturen erhält man eine leichte Asymmetrie und Maximumverschiebung der Comptonlinie.

Es soll zunächst versucht werden, das du Mondsche Verfahren zur Berechnung der Intensitätsverteilung zu verfeinern. Als Impulsverteilung möge dabei wieder eine der obigen unrelativistischen zugrunde gelegt werden. Die hierbei begangene Inkonsistenz betrifft *nicht* die Symmetrieverhältnisse der Linie, die uns jetzt insbesondere interessieren sollen, denn eine Änderung der Impulsverteilung läßt die Symmetrie der Linie unverändert.

Wir gehen also wieder von der relativistisch exakten Formel (4) bzw. (5) aus, nehmen jedoch jetzt auch die Glieder mit  $\beta^2$  mit, so daß wir statt (7) erhalten:

$$(7a) \quad l = 2\beta\lambda^* \cos \psi (1 + \beta \cos \vartheta)$$

mit der gleichen Bedeutung von  $\lambda^*$ .

Zur Vereinfachung der folgenden Rechnung wollen wir uns hier auf den Fall  $\vartheta = 180$  beschränken. Dann wird (vgl. Fig. 1)

$$\psi = \vartheta \quad \text{und} \quad \lambda^* = \lambda + A.$$

Alle Elektronen mit einem Impuls von einem festen Betrag  $mc\beta$ , aber variabler Richtung streuen jetzt in einem Wellenlängenbereich:

$$-2\beta\lambda^* + 2\beta^2\lambda^* \leq l \leq +2\beta\lambda^* + 2\beta^2\lambda^*,$$

der also nicht mehr symmetrisch zu  $l = 0$  oder  $\lambda' = \lambda_c$  liegt. Auch die Intensität  $dJ$  längs dieses Bereiches ist jetzt nicht mehr konstant, denn es gilt jetzt:

$$dJ \cdot dl \sim \frac{1}{2} \sin \psi d\psi = \frac{1}{4\beta\lambda^*} (1 - 2\beta \cos \psi) dl,$$

erhalten durch Differentiation von (7a).

Unter nochmaliger Benutzung von (7a) wird:

$$dJ = \frac{1}{4\beta\lambda^*} \left( 1 - \frac{l}{\lambda^*} \right) = \overline{dJ} \left( 1 - \frac{l}{\lambda^*} \right),$$

wobei  $\overline{dJ}$  den konstanten, unkorrigierten Wert der Intensität, wie in § 1, bedeutet.

In zweiter Näherung erhält man also für die Intensitätsverteilung bei konstantem  $\beta$  statt eines Rechtecks ein etwas nach größeren Wellenlängen hin verschobenes Trapez mit der gleichen Breite  $4\beta\lambda^*$ ; dessen Fläche ist in dieser Näherung gleich  $\bar{d}\bar{J} \cdot 4\beta\lambda^*$ . Für  $\bar{J}$  gelten also dieselben Gl. (8) und (9) wie oben, wobei jedoch an der unteren Grenze des Integrals in (9) jetzt nach (7a) zu setzen ist

$$\bar{\beta} = \frac{l}{2\lambda^*} \left(1 - \frac{l}{2\lambda^*}\right).$$

Also wird unsere Intensitätsverteilung jetzt gegeben durch:

$$(22) \quad J = \left(1 - \frac{l}{\lambda^*}\right) \bar{J} \sim \left(1 - \frac{l}{\lambda^*}\right) \int_{\bar{\beta}}^{\infty} \frac{\Phi(\beta)}{\beta} d\beta.$$

Unter der gleichen Voraussetzung wie hier, berechnet W. Franz in seiner ersten Arbeit über den Comptoneffekt<sup>1)</sup> die Intensitätsverteilung nach der Diracschen Theorie. Die dort erhaltene Formel für die Intensitätsverteilung läßt sich umformen, wenn man als neue Variable  $\lambda'$  und  $\beta$  statt  $\psi$  und  $\beta$  einführt, und annimmt, daß

$$l \approx \lambda \ll \lambda, \lambda', \lambda^*.$$

Bis zu Gliedern in zweiter Ordnung erhält man schließlich

$$(23) \quad J(l) \sim \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 \left(1 - \frac{l}{\lambda^*}\right) \int_{\bar{\beta}}^{\infty} \frac{\Phi(\beta)}{\beta} d\beta$$

was sich nur noch durch den Faktor  $(\lambda/\lambda')^2$  von dem Resultat (22) unterscheidet.

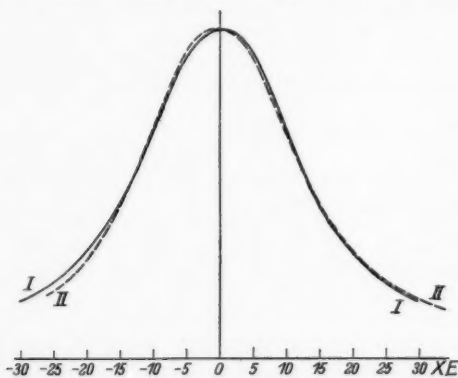


Fig. 6. Einflüsse von Relativität und Bindung nach W. Franz.

Kurve I: Unkorrigierte Comptonlinie nach dem Hartreeschen Atommodell (Teil Ic)  
Kurve II: Korrigierte Linie (Teil IIb)  
(Ne; Daten wie Fig. 3)

Die Ursache für diese Abweichung liegt im folgenden: Bei der Berechnung der Streuintensität nach dem du Mondschen Verfahren wird angenommen, daß die pro Elektron gestreute Intensität für jedes Elektron die gleiche ist. Diese Voraussetzung ist jedoch auch für freie Elektronen nur in erster Näherung zulässig, bei genauerer Rechnung muß berücksichtigt werden, daß auch die gestreute Intensität (nicht nur die Frequenz) vom Bewegungszustand des Elektrons abhängig ist. Man vergleiche hierzu auch die von Pauli<sup>2)</sup> berechnete Streuformel für bewegte freie

1) W. Franz, a. a. O. vgl. 1. Arbeit S. 643 Gl. (40)

2) W. Pauli, Helv. Phys. Acta 6. S. 279. 1933.

Elektronen. Das Verfahren von du Mond ist also nur in erster Näherung konsequent.

In einer zweiten Arbeit<sup>1)</sup> leitet Franz auch eine Näherungsformel für das gebundene Elektron ab, sie unterscheidet sich von der obigen Gl. (23) nur durch das Hinzutreten eines Faktors  $1 + \beta \cos \psi = 1 + \frac{l}{2 \lambda^*}$ .

Die durch diese Ursachen hervorgerufene Verschiebung der Linie ist aus Fig. 6 zu ersehen. Unter Zugrundelegung der Hartreeschen Impulsverteilung sind dort in Kurve II die hier abgeleiteten Korrektionsglieder berücksichtigt. Die Verschiebung des Maximums ist ungefähr von der Größenordnung der von Ross und Kirkpatrick (a. a. O.) beobachteten Werte.

Zusammenfassend kommt man also zu folgendem Ergebnis: Der Comptoneffekt ist, wie schon oft hervorgehoben wurde, im wesentlichen ein Effekt des freien Elektrons. Maßgebend für die Form der Linie ist die Impulsverteilung, die potentielle Energie der Elektronen ist nur insofern wesentlich, als sie implizite in der Impulsverteilung enthalten ist. Somit ist verständlich, daß die Behandlung des Comptoneffekts nach der klassischen du Mondschen Methode, wie in Teil I gezeigt wurde, befriedigende Resultate ergibt. Explizite Berücksichtigung der Bindung der Elektronen und relativistische Korrekturen bewirken eine geringfügige Asymmetrie und Verschiebung des Maximums der Linie; der Einfluß ist, wie aus Teil II hervorgeht, in beiden Fällen ungefähr von gleicher Größenordnung. Es erscheint daher erforderlich, bei Berechnung der Maximumverschiebung durch die Bindung auch die relativistischen Korrekturen mitzunehmen.

#### Nachtrag

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit lagen noch neue Beobachtungsergebnisse aus Zürich vor und zwar für  $N_2$  und  $O_2$ ; eine Berechnung dieser Linien mit Impulsverteilung nach Schrödinger-Slater (vgl. I. Teil b) ergab eine fast ebenso gute Übereinstimmung wie bei Ne, doch sind die beobachteten Linien für beide Elemente etwas breiter. Bei Li und C wurden nur die Halbwertsbreiten beobachtet; einen Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Halbwertsbreiten für einige Elemente der 1. Periode zeigt die nachstehende Tabelle:

	Li	C	N	O	Ne
ber. . . . .	$\sim 5$ ( $Li^+ : 30$ )	15	21	25	33 XE.
beob. n. Kappeler . .	27	21	26	28	32 XE.

1) W. Franz, a. a. O., vgl. 2. Arbeit S. 661 Gl. (35).

Charakteristisch ist das Anwachsen der Linienbreite innerhalb der Periode mit wachsendem  $Z$ , hervorgerufen durch die zunehmende Anzahl der  $2p$ -Elektronen, deren Beitrag zur Gesamtstreuung im Gegensatz zu den  $2s$ -Elektronen ein breites Maximum besitzt (vgl. Fig. 4).

Mein Dank gilt vor allem meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat A. Sommerfeld für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine stete fördernde Anteilnahme bei der Ausführung.

Herrn Professor Scherrer und Herrn Dr. Kappeler danke ich für die Überlassung der experimentellen Unterlagen, den Herren Professoren Hartree und Dougall für die freundliche Übersendung der Tabellen der Eigenfunktionen des Neon.

Nicht zuletzt möchte ich Herrn Dr. Franz und Herrn Dr. Maue für viele wertvolle Ratschläge meinen besten Dank sagen.

München, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 14. März 1936)